

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248467

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

D06M 14/02  
B01J 45/00  
B01J 47/12  
C09K 3/00

(21)Application number : 11-050897

(71)Applicant : KIRESUTO KK  
CHUBU KIRESUTO KK

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : NANBU NOBUYOSHI  
ITO OSAMU  
SATO SHIHO  
DOI TAKAO

(54) METAL CHELATE-FORMING FIBER AND ITS PRODUCTION AND CAPTURING OF METAL ION USING THE SAME FIBER AND METAL CHELATE FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fibrous metal chelate material exhibiting excellent capturing performance to harmful heavy metal ions, etc., and further capable of readily carrying out burning treatment and simply, safely and inexpensively producing.

SOLUTION: This metal chelate-forming fiber is obtained by binding at least one kind of metal chelate-forming compound selected from a group comprising an aminodicarboxylic acid, a thiocarboxylic acid and phosphoric acid having reactivity with glycidyl group through a crosslink reactive compound having a reactive double bond and glycidyl group in the molecule into a fiber molecule of natural fiber or regenerated fiber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-248467  
(P2000-248467A)

(43)公開日 平成12年9月12日(2000.9.12)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
D 0 6 M 14/02		D 0 6 M 14/02	4 L 0 3 3
B 0 1 J 45/00		B 0 1 J 45/00	E
			R
	47/12		E
C 0 9 K 3/00	1 0 8	C 0 9 K 3/00	1 0 8 B
審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願平11-50897

(22)出願日 平成11年2月26日(1999.2.26)

(71)出願人 592211194  
キレスト株式会社  
大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号  
(71)出願人 596148629  
中部キレスト株式会社  
大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号  
(72)発明者 南部 信義  
三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部  
キレスト株式会社四日市工場内  
(74)代理人 100067828  
弁理士 小谷 悦司 (外1名)

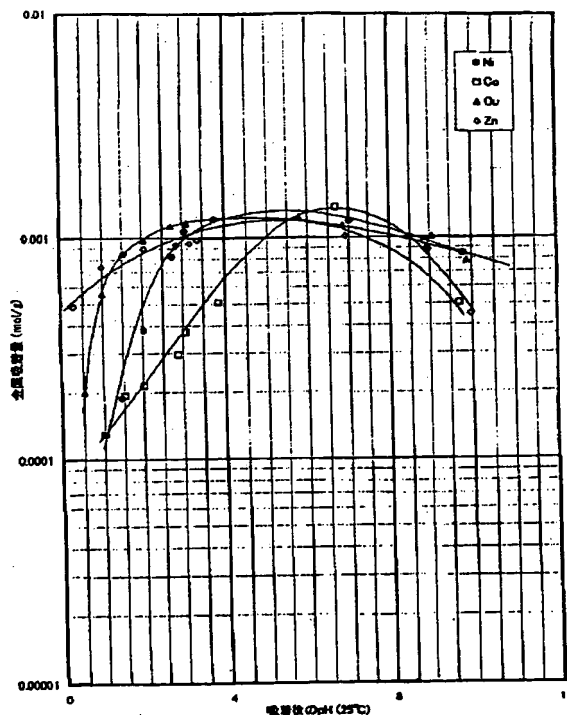
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属キレート形成性繊維及びその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法及び金属キレート繊維

(57)【要約】

【課題】 有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を示す他、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全・安価に製造することのできる繊維状の金属キレート材とその製法、並びにその利用技術の展開を図ること。

【解決手段】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合した金属キレート形成性繊維とその製法を開示すると共に、該繊維を用いた金属イオンの捕捉法、更には当該金属の特性を有効に活用できる様にした金属キレート繊維を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、アミノカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合していることを特徴とする金属キレート形成性繊維。

【請求項2】 前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項3】 前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項4】 前記キレート形成性化合物がイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である請求項3に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項5】 前記天然繊維又は再生繊維が植物性繊維である請求項1～4のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項6】 植物性繊維がセルロース系繊維である請求項5に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項7】 前記天然繊維が動物性繊維である請求項1～4のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項8】 前記繊維が粉末状である請求項1～7のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項9】 前記繊維がフィルター素材である請求項1～7のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項10】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト重合反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物を結合させることを特徴とする金属キレート形成性繊維の製法。

【請求項11】 前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項10に記載の製法。

【請求項12】 前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項10または11に記載の製法。

【請求項13】 レドックス触媒が、2価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものである請求

項10～12のいずれかに記載の製法。

【請求項14】 天然繊維または再生繊維を2価鉄塩で予め処理した後、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させることによってグラフト重合反応を行なう請求項13に記載の製法。

【請求項15】 前記請求項1～9のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液と接触させ、該水性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項16】 前記請求項1～9のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む油性液と接触させ、該油性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項17】 前記請求項1～9のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む気体と接触させ、該気体中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項18】 前記請求項1～9のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維が、金属とキレート結合したものであることを特徴とする金属キレート繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な金属キレート形成性繊維およびその製法、並びにこの繊維を用いた金属イオン捕捉法および金属キレート繊維に関し、このキレート形成性繊維は、例えば水中に微量存在する金属イオン、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の有害重金属イオンを、低pH域においても選択的に効率よく吸着する性能を備えており、工場廃水や飲料水、油の浄化などに幅広く有効に利用でき、また該繊維が金属とキレート結合した金属キレート繊維は、キレート結合した該金属の活性を利用して、各種の触媒、抗菌・殺菌剤、電磁波シールド材、光遮蔽材、着色衣料・装飾品、肥料、金属防錆剤等として有効に活用できる。

## 【0002】

【従来の技術】産業廃水等には様々の有害金属イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら有害金属イオンは、排水処理によって可及的に除去する必要がある、またそれらの有害重金属イオンには、重金属等として有効に活用できるものも多く、これを分離・回収し2次資源として有効に活用可能にすれば一石二鳥である。

【0003】ところで、用廃水中等に含まれる有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

【0004】また、重金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質を持ったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた

選択捕捉能を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半はジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であるため疎水性が高く、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題がある。更に、再生せずに使い捨てにするタイプのものでは焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容化するかも大きな問題となってくる。

【0005】こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を改善するものとして、繊維状のキレート樹脂が提案されている(特許第2772010号)。該繊維状のキレート樹脂は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート形成性官能基が表面に存在するため、高い吸・脱着性を示すが、基材がオレフィンあるいはハロゲン化オレフィンの重合体であるため焼却処分が困難であり、しかも、焼却処理時にダイオキシンなどの有害ガスが発生するという問題も生じてくる。また、該繊維状キレート樹脂はその製法、即ち金属キレート活性を付与するための改質処理が煩雑であり、電離性放射線などをを用いた特殊な方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で改善すべき点も多い。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第1の目的は、有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全な方法で安価に製造することのできる繊維状の金属キレート材を提供することにある、第2の目的は、その様な金属キレート形成性繊維を、簡単且つ安全に効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

【0007】また本発明の第3の目的は、上記金属キレート形成性繊維を使用することによって、水性液や油性液、更には排ガス等の気体中に微量含まれる金属イオンを簡単な方法で効率よく捕捉することのできる方法を提供することにある。更に本発明の第4の目的は、上記キレート形成繊維の表面に様々の金属をキレート結合させ、該金属の触媒活性や抗菌活性等を有効に活用可能にした金属キレート繊維を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明の金属キレート形成性繊維とは、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合しているところに要旨がある。

【0009】上記架橋反応性化合物として特に好ましい

のは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルであり、これらは単独で使用してもよく、あるいは必要により2種以上を併用することができる。また前記キレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が例示され、これらも単独で使用し得る他、2種以上を適宜併用することが可能である。これら金属キレート形成性化合物の中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

【0010】また上記天然繊維又は再生繊維としては、ビスコース等の再生繊維を含めたセルロース系繊維などの植物性繊維、あるいは羊毛や絹等の動物性繊維が挙げられ、これらの繊維は短繊維状の粉末状、或いはシート状やマット状、不織布状等のフィルター素材として使用できる。

【0011】また本発明の製法は、上記金属キレート形成性繊維を工業的に効率よく製造することのできる方法を特定するもので、その構成は、天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト重合反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種のキレート形成性化合物を付加反応させるところに特徴を有している。

【0012】ここで使用される好ましい架橋反応性化合物としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用することが可能である。またキレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が挙げられ、これらも単独で使用し、或いは2種以上を併用できる。

【0013】この製法を実施する際に用いられる好ましいレドックス触媒は、2価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものであり、特に、天然繊維や再生繊維を2価鉄塩で予め処理した後、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させてグラフト重合反応を行なう方法を採用すれば、天然繊維や再生繊維に架橋反応性化合物をより効率よく反応させることができ、その後の金属キレート形成性化合物の導入量も高められてより高いキレート活性を付与できるので好ましい。

【0014】更に本発明に係る金属イオン捕捉法は、上記金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液や油性液、或いは排ガス等の気体と接触させ、これらの中に含まれる金属イオンをキレート捕捉するところに特徴を有している。また、上記金属キレート形成性繊維が

金属とキレート結合した金属キレート繊維は、当該金属の種類に応じて触媒活性や抗菌活性などを示すものとなるので、該金属キレート繊維も本発明の範囲に含まれる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の金属キレート形成性繊維は、基材が天然繊維又は再生繊維、具体的にはセルロース系繊維などの植物性繊維あるいは絹、羊毛などの動物性繊維で、繊維分子中に水酸基やアミノ基などの極性基を有しているため親水性であり、水性液などに対して優れた濡れ性を示す。

【0016】しかも該繊維分子は、レドックス触媒の存在下で、二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物と反応させることによって、該架橋反応性化合物を繊維分子中に容易に導入することができる。そして、該架橋反応性化合物の導入後、グリシジル基との反応性を有するキレート形成性化合物、好ましくはイミノ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸などを反応させることにより、繊維分子に容易に金属キレート形成能を付与することができる。

【0017】その結果、天然繊維や再生繊維の分子表面に無数の金属キレート形成性官能基が導入されたものとなり、該キレート形成性官能基の中に存在する窒素原子、硫黄原子、カルボキシル基などが銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れた選択吸着性を発揮する。しかもそれらキレート形成性官能基は繊維分子にグラフトした状態で表面に露出しているので、この金属キレート形成性繊維は、該キレート形成性官能基の存在によって優れた金属イオン選択吸着活性を発揮する。

【0018】本発明の金属キレート形成性繊維の基材となる天然繊維や再生繊維の種類は特に限定されず、綿、麻、木材などを始めとする種々の植物性繊維；キュブラ、レーヨン、ポリノジック、アセテート等の再生繊維；絹、羊毛などを始めとする動物性繊維がすべて含まれる。

【0019】上記基材繊維の形状にも格別の制限はなく、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、また2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することができる。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

【0020】更に被処理流体との接触効率を上げるため、上記基材繊維を短繊維状の粉末あるいはフィルター状の素材を使用することも有効である。

【0021】ここで用いられる短繊維粉末の好ましい形状は、長さ0.01~5mm、好ましくは0.03~3

mmで、単繊維径が1~50 $\mu$ m程度、好ましくは5~30 $\mu$ mであり、アスペクト比としては1~600程度、好ましくは1~100程度のものである。

【0022】この様な短繊維状の粉末素材を使用すれば、金属イオンを含む水性あるいは油性液に該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維を添加して攪拌し、通常の濾過処理を行うという非常に簡単な方法で、且つ短時間で被処理流体中に含まれる金属イオンを効率よく捕捉して清浄化することができる。また場合によっては、該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維をカラム等に充填して被処理流体を通過させることによって、同様の金属イオン捕捉効果を得ることができる。また短繊維状の粉末素材に、前述した様な方法でキレート形成性官能基を導入してから抄紙等の加工を行えば、金属キレート捕捉能を有する濾過材を容易に得ることができる。

【0023】更に、この様にして得られる短繊維粉末状のキレート捕捉材に銅や銀の如き殺菌作用を有する金属を捕捉させた金属キレート繊維は、樹脂等に練り込んで抗菌性を付与したり、酸化還元作用を有する金属イオンを捕捉させた金属キレート繊維は、触媒として使用することも可能である。

【0024】またフィルター状の素材も格別特殊なものではなく、その用途に応じて任意の繊維間隙を有する織・編物もしくは不織布などからなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側に紐状の繊維を緩巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをブリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルター素材が同様に使用できる。

【0025】これらフィルター状の素材を使用する場合も、該フィルター状の繊維素材に前述の様な架橋反応性化合物をグラフトさせた後、繊維分子にグラフト結合した該架橋反応性化合物のグリシジル基に金属キレート形成性化合物を付加反応させて金属キレート形成性官能基を導入し、これを上記の様なフィルター状に加工して使用すれば良いが、この他、上記繊維素材をフィルター状に加工してフィルター装置内へ組み込み、該装置内に組込まれた繊維フィルターに架橋反応性化合物を含む処理液を接触させてグラフト重合反応させ、更に金属キレート形成性化合物と接触させることにより、繊維フィルターに事後的に金属キレート形成性官能基を導入することも可能である。

【0026】この様に、フィルター状の繊維素材に金属キレート形成性官能基を導入すれば、キレート捕捉能と不溶性夾雑物捕捉能を併せ持ったフィルターを得ることができ、被処理液や被処理ガス中に含まれる不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズとなる様に繊維密度を調整した繊維素材を使用することにより、被処理液や被処

理ガスが該フィルターを通過する際に、該被処理液や被処理ガス中に含まれるイオンがキレート形成性官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、金属イオンと不溶性介在物の除去を同時に達成することが可能となる。

【0027】このとき、使用する繊維素材の太さや繊維密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理流体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

【0028】本発明の金属キレート形成性繊維を製造するに際し、繊維基材に金属キレート形成性官能基を固定化させるための架橋反応性化合物としては、分子中に反応性二重結合とグリシジル基を有する化合物が使用される。そして、該架橋反応性化合物を、後述する様なレドックス触媒の存在下で繊維基材と接触反応させることにより、反応性二重結合が繊維分子と反応し、反応性官能基としてグリシジル基を有する基が繊維分子中にペンダント状にグラフト付加する。

【0029】そして、このグラフト付加反応物に、グリシジル基との反応性官能基を有する金属キレート形成性化合物を反応させると、該反応性官能基がグラフと付加した前記架橋反応性化合物のグリシジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能基が導入されることになる。

【0030】従って、ここで使用される架橋反応性化合物としては、繊維分子へのグラフト付加反応性を有すると共に、金属キレート形成性化合物との反応を実現するため、分子中に反応性二重結合とグリシジル基の双方を有する化合物であれば全て有効に使用できるが、天然繊維や再生繊維基材により効率よくグラフト付加すると共に、その後の金属キレート形成性化合物の導入反応もより効率よく遂行し得るものとして特に好ましいのは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルであり、中でも、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのはメタクリル酸グリシジルである。

【0031】また金属キレート形成性化合物質としては、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン

酸、チオカルボン酸およびリン酸が選択される。これらの化合物は、グリシジル基に対して高い反応性を有しており、繊維分子中に導入された架橋反応性化合物のグリシジル基に対してほぼ等モル量反応する。しかもそれらは金属イオンに対して高いキレート形成能を有しているので、これらの化合物を使用することによって、繊維分子中に金属キレート形成性官能基を高い反応率で効率よく導入することができる。

【0032】上記金属キレート形成性化合物の中でも、反応効率やキレート捕捉能、原料の入手容易性、コスト等を総合的に考慮して特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸であり、中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

【0033】また本発明に係る金属キレート形成性繊維の製法は、前述した如く天然繊維または再生繊維の分子内に、架橋反応性化合物を介して金属キレート形成性化合物を効率よく簡単に導入することのできる方法として位置付けられるもので、前記架橋反応性化合物をレドックス触媒を用いて繊維分子にグラフト重合反応させた後、前記キレート形成性化合物を付加反応させる方法が採用される。

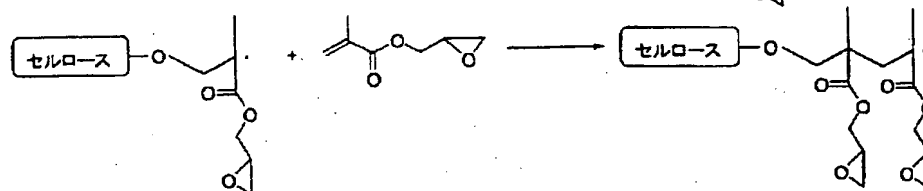
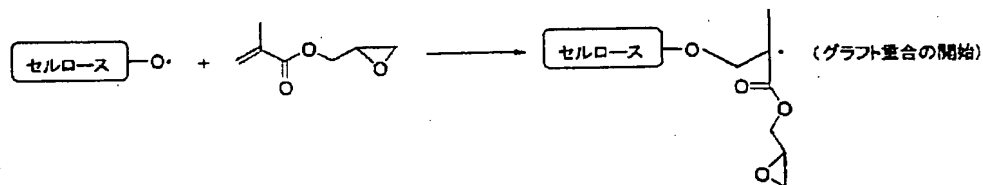
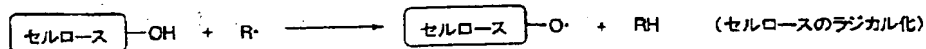
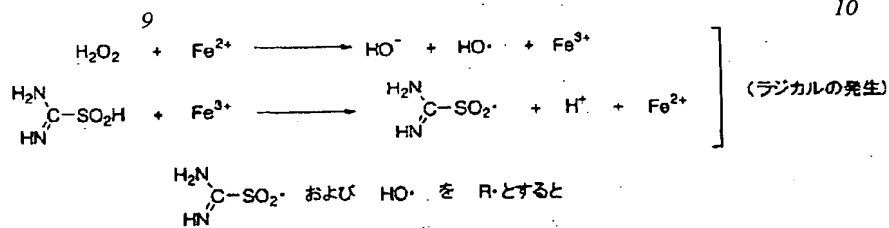
【0034】レドックス触媒としては、酸化剤として過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド等が、また還元剤として2価鉄塩、二酸化チオ尿素、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等が挙げられ、前記架橋反応性化合物を繊維分子内に効率よくグラフト重合反応させるには、過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせが最も好ましい。

【0035】天然又は再生繊維分子へのグラフト重合反応効率を更に高めるための具体的手法としては、該繊維を予め2価鉄塩で処理した後、過酸化水素および二酸化チオ尿素を作用させる方法であり、この方法を採用すれば、比較的緩和な条件でも短時間の処理で高いグラフト重合反応率を得ることができるので好ましい。

【0036】過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせによる天然繊維への前記架橋反応性化合物のグラフト重合反応を例示すると下記の通りである。

【0037】

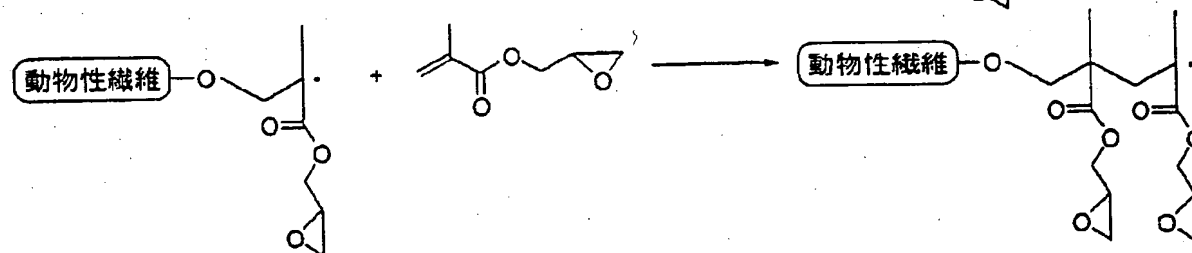
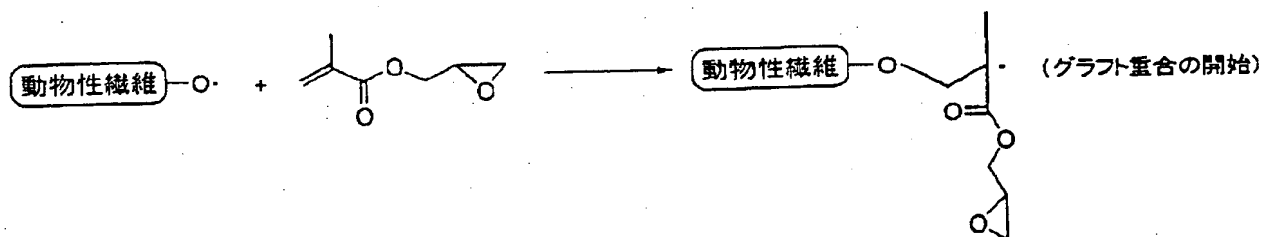
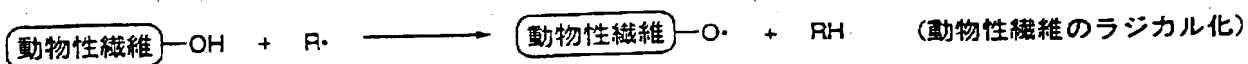
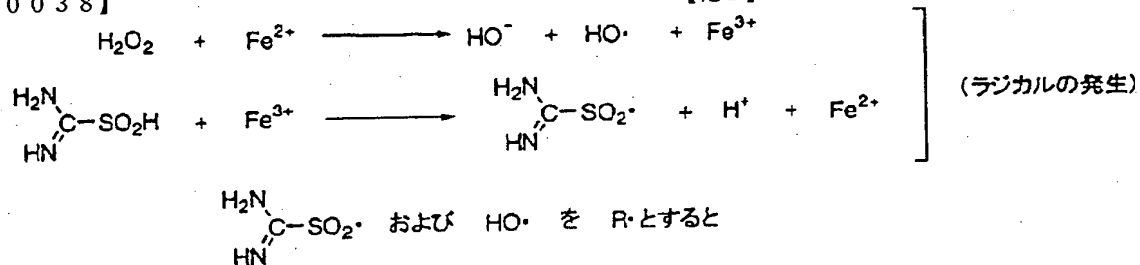
【化1】



(グラフト重合の生長)

【0038】

【化2】



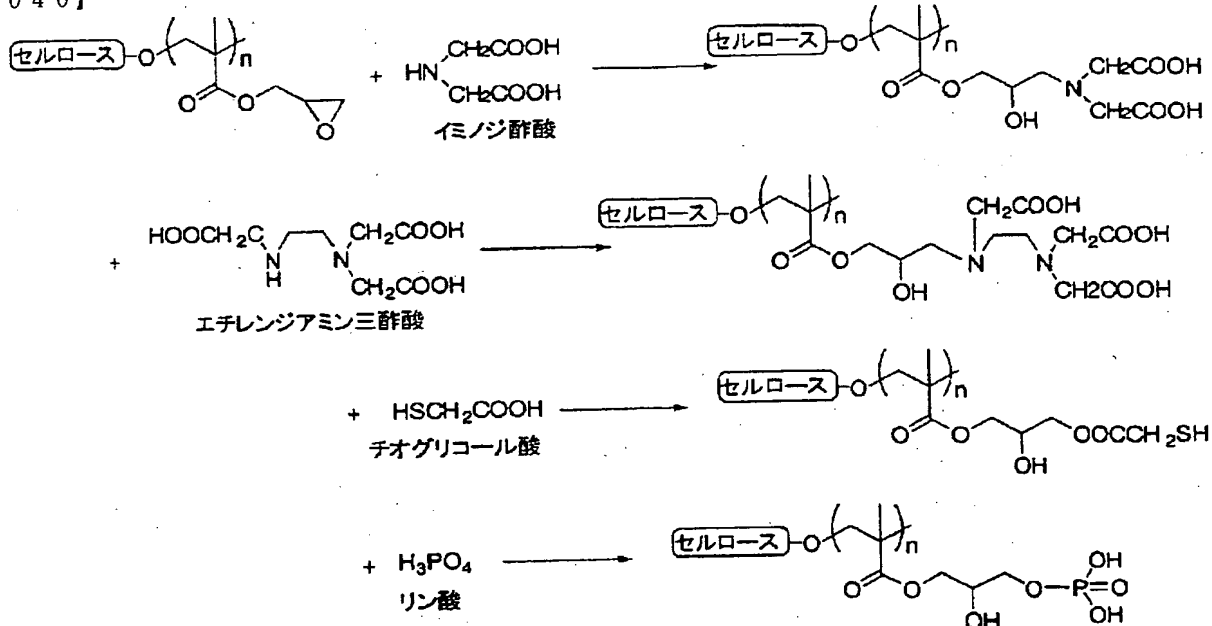
(グラフト重合の生長)

【0039】また、架橋反応性化合物をグラフト重合反 50 応させた繊維分子に、前記キレート形成性物質を付加さ

せる際の具体的な反応を例示すると下記の通りである。

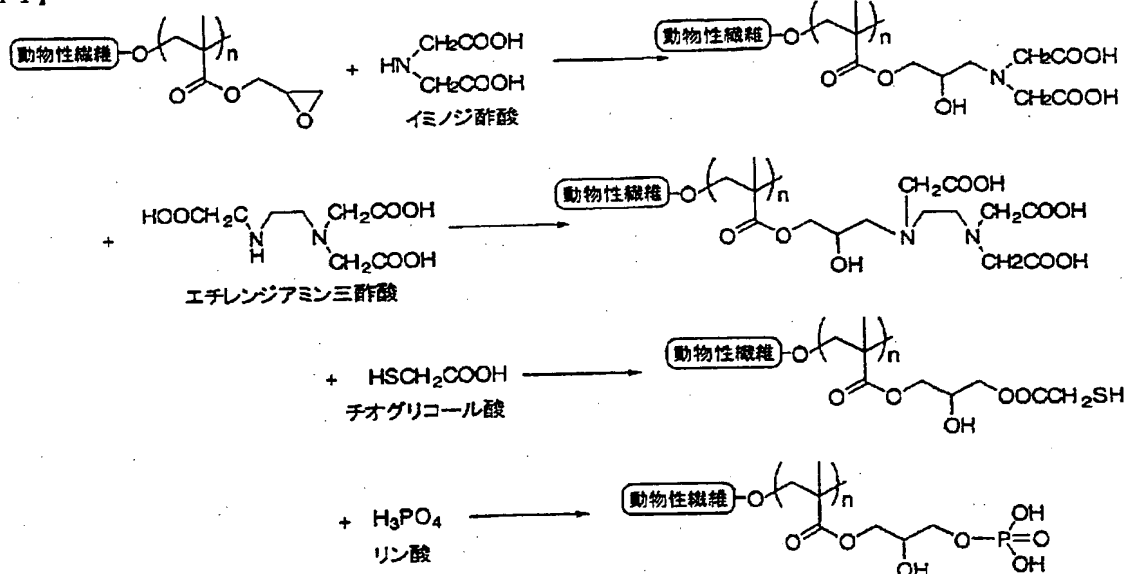
【0040】

\* 【化3】



【0041】

【化4】



【0042】前記架橋反応性化合物を用いて金属キレート形成性官能基を天然繊維分子内に導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を示すと下記の通りである。

【0043】即ち、天然又は再生繊維を予め2価鉄塩水溶液に室温で1～30分程度浸漬し、その後洗浄してから、過酸化水素水、二酸化チオ尿素および架橋反応性化合物（必要により乳化剤などの均一反応促進剤）を含む水溶液に浸漬し、40～100℃で10分～5時間程度反応させる方法である。

【0044】この方法によれば、架橋反応性化合物が繊

40 維分子中の水酸基やアミノ基に効率よくグラフト重合反応し、前記金属キレート形成性化合物と容易に反応するグリシジル基を繊維分子内に効率よく導入することができる。

【0045】次いで、上記反応よりグリシジル基の導入された繊維と前記キレート形成性化合物を、水やN、N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応溶媒を用いて50～100℃で10分～数十時間程度反応させると、前記金属キレート形成性化合物中のアミノ基や酸基が前記グリシ

50 ジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能



基が導入される。

【0046】天然または再生繊維に対する前記金属キレート形成性化合物の導入量は、繊維分子中の反応性官能基の量を考慮し、その導入反応に用いる架橋反応性化合物の量、あるいは金属キレート形成性化合物の量や反応条件などによって任意に調整できるが、繊維に十分な金属イオン捕捉能を与えるには、下記式によって計算される置換率が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

$$\text{置換率 (重量\%)} = \left[ \frac{(\text{置換基導入後の繊維重量} - \text{置換基導入前の繊維重量})}{\text{置換基導入前の繊維重量}} \right] \times 100$$

(ただし置換基とは、架橋反応性化合物と金属キレート形成性化合物に由来して導入された全置換基を意味する)。

【0047】金属イオン捕捉能を高めるうえでは、上記置換率は高い程好ましく、従って置換率の上限は特に規定されないが、置換率が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があり、また濾材やフィルター等として用いる場合には金属イオン捕捉材として使用する際の圧力損失が高くなる傾向が生じてくるので、金属イオン捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、置換率は200重量%程度以下、より好ましくは100重量%程度以下に抑えることが望ましい。ただし、天然繊維の種類や形状、架橋反応性化合物やキレート形成性化合物の種類、あるいは用途等によっては、150~200重量%といった高レベルの置換率とすることにより、金属イオン捕捉能を高めることも可能である。

【0048】上記の様にして得られる金属キレート形成性繊維は、前述の如く用いるベース繊維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、繊維織・編物状、粉末状、フィルター状など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の繊維の分子表面に導入された前記金属キレート形成性官能基の実質的に全てが、金属イオン捕捉性能を有効に発揮するので、例えば顆粒状やフィルム状などの捕捉材に比べると非常に優れた金属イオン捕捉能を発揮する。しかもこの繊維は、金属イオンの選択吸着性能が非常に優れているため、被処理流体のpHその他の条件を変えることにより、目的とする金属のみを選択的に捕捉することもできる。

【0049】従ってこの繊維を金属イオンを含む液や気体と接触させ、具体的には該繊維を任意の厚さで積層したり或はカラム内に充填して被処理液や被処理気体を通すと、被処理水や被処理油、被処理排ガス中に含まれる金属イオン成分を効率よく捕捉除去し、あるいは特定の金属イオンを選択的に捕捉することができる。

【0050】しかも、上記の様にして金属イオンを捕捉した繊維を、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理す

ると、キレートを形成して捕捉された金属イオンは簡単に離脱するので、こうした特性を利用すれば再生液から金属成分を有益成分として有効に回収することも可能となる。

【0051】また本発明にかかる金属キレート形成性繊維の更に他の利用形態として、該キレート形成性繊維に特定の活性を有する金属を捕捉させ、該金属の特性を活用できる様にした金属キレート繊維として、下記の様な利用形態も可能となる。

10 【0052】①触媒活性を有する金属、例えば鉄などをキレート捕捉させ、レドックス試薬( $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ などの除去触媒など)として利用、

②銅、ニッケル、銀などの抗菌性金属をシート状やマット状の繊維基材に捕捉させ、抗菌もしくは殺菌性シートまたはマット(具体的には靴の中敷き、医療用寝具、トイレカバー・マット、手洗い用たおるなど)としての利用、或いはフィルター状に加工して空調機器などの浄化フィルターとしての利用、

20 ③抗菌もしくは殺菌性金属をキレート捕捉した粉末状の繊維として例えば樹脂に練り込み、抗菌・殺菌性プラスチックを得るための素材としての利用、

④有害な窒素酸化物等を含む排ガス(地下駐車場や高速道路のトンネル排ガスなど)の清浄化フィルターとして、酸化触媒活性を示すチタンや鉄等の金属をキレート付着させ、窒素酸化物等を無害化するための金属キレート繊維触媒としての利用、

⑤銅、ニッケル等をキレート捕捉させ、有害な電磁波を吸収する電磁波シールド材としての利用、

30 ⑥銅、コバルト、ニッケル、鉄などの有色金属イオンをキレート捕捉させ、遮光材や着色衣料、装飾品などとしての利用、

⑦カルシウム、マグネシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛などの如き植物に必須の微量金属をキレート捕捉させ、肥料としての利用など様々の分野で有効に活用できる。

#### 【0053】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

#### 【0054】実施例1

50 蒸留水800mlに、硫酸第一鉄アンモニウム・6水和物0.2gを溶解させた溶液に、綿布(未晒しの綿ニット)20gを20℃で15分間浸漬した後、遠心脱液し、蒸留水80ml、メタクリル酸グリシジル6g、非イオン系界面活性剤(日本油脂社製商品名「ノニオンOT-221」)0.3g、31%過酸化水素水0.7g、二酸化チオ尿素0.25gを乳化溶解させた溶液に添加し、60℃で2時間処理する。次いで、処理を終えた綿布を蒸留水で洗浄し、遠心脱液した後60℃で16

時間乾燥することにより、メタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布24.8gを得た。

【0055】次に、蒸留水800gにイミノジ酢酸200gを加え、50%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH10に調整し、この溶液に上記グラフト綿布を浸漬して90℃で2時間処理する。次いで十分に水洗し脱液した後、更に5%硫酸100mlに20℃で30分間浸漬した後、十分に水洗してから遠心脱液し、50℃で16時間乾燥することにより、金属キレート形成性繊維（キレート繊維A）28.4g（置換率42重量%）を得た。

【0056】得られたキレート繊維Aの1gを、5mmol/リットルの硫酸銅水溶液1リットルに添加し、20℃で20時間攪拌した後、溶液中に残存する銅イオンを定量することによって銅捕捉能を調べたところ、キレート繊維Aの1g当たり1mmolの銅捕捉能を発揮していることが確認された。

【0057】一方比較のため、上記キレート繊維Aに代えて、市販のビーズ状スチレン-イミノジ酢酸系キレート樹脂（三菱化学社製商品名「ダイヤイオンCR1」）を使用した以外は上記と同様にして銅捕捉能を調べたところ、該キレート樹脂1g当たりの銅捕捉量は0.7mmolであることが確認された。

【0058】（pH吸着依存性試験）本発明のキレート繊維A0.05gを、夫々約1mmol/リットルの銅、亜鉛、ニッケルおよびコバルトを含有し、pHを0~10に調整した希硫酸水溶液50mlに添加し、20℃で20時間攪拌した後の各金属イオンの吸着量を調べ、市販キレート樹脂と比較した。キレート繊維Aを用いたときの吸着結果は図1に示す通りであり、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのいずれの金属イオンに対しても優れた捕捉効果を示し、且つ中性付近はもとより低pH域においても高い吸着活性を示すことがわかる。市販キレート樹脂の結果は図2に示す通りであり、各金属においてpH2以下では吸着性能が顕著に乏しく、pH依存性が高いことがわかる。

【0059】（銅イオン吸着速度試験）本発明のキレート繊維Aの銅イオン吸着速度を確認するため、キレート繊維A1gを、銅イオン濃度100ppmの硫酸銅水溶液1リットルに添加し、該溶液中の銅イオン濃度の経時変化を調べた。

【0060】結果は図3に示す通りであり、市販のビーズ状キレート樹脂を用いた場合は、銅イオンの捕捉量が飽和するのに約4時間もかかるのに対し、本発明のキレート繊維Aを使用すると、銅イオンの捕捉量は約1時間ではほぼ飽和しており、約4倍の吸着捕捉速度を有していることがわかる。

【0061】（破過曲線測定試験）キレート繊維A1gを直径5mmのガラスカラム内に充填し、銅イオン濃度100ppmの硫酸銅水溶液をSV=100hr<sup>-1</sup>の流速

で流し、留出液の銅イオン濃度を測定することによって破過曲線を求めた。

【0062】結果は図4に示す通りであり、市販のキレート樹脂を用いた場合は、銅イオンが十分に捕捉されないうちに流出してしまうのに対し、本発明のキレート繊維Aを使用すると、キレート繊維の金属捕捉能が飽和するまではほぼ完全な金属捕捉能を発揮しており、これらの結果からも本発明のキレート繊維は卓越した金属イオン捕捉能を有していることを確認できる。

#### 【0063】実施例2

前記実施例1において、綿布（未晒しの綿ニット）に代えて粉末セルロース（日本製紙社製商品名「KCフロックW-100」）20gを使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維B）30.0g（置換率50重量%）を得た。得られたキレート繊維Bを用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Bの1g当たり1.2mmolの銅捕捉能を発揮することが確認された。

#### 【0064】実施例3

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径1μm）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」）に装着し、これに、硫酸第一鉄アンモニウム2.5gを蒸留水10リットルに溶解した溶液を、循環ポンプを用いて15リットル/分の流速で20℃×15分間循環させた後排液し、蒸留水5リットルを同様に循環させて洗浄した。

【0065】次にメタクリル酸グリシジル60g、非イオン界面活性剤（日本油脂社製、商品名「ノニオンOT-221」）3.0g、31%過酸化水素水6.5g、二酸化チオ尿素2.5gを、蒸留水8リットルに溶解した溶液を、同様に60℃×2時間循環させ、綿紡績糸分子中にメタクリル酸グリシジルをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水3リットルを循環させて洗浄した。

【0066】次に、蒸留水4リットルにイミノジ酢酸1kgを添加し、50%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH10に調整した溶液を、グリシジルメタクリレートグラフトさせた前記フィルターに80℃で2時間循環後、排液・洗浄を繰り返し、次に5%硫酸5リットルを循環させた後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して金属キレート形成性フィルター（キレート繊維C）を得た。

【0067】この金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硫酸銅を蒸留水に溶解して銅イオン濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末3.05gを分散させた試験液を1

5リットル/分の流速、25℃で1時間循環させた。

【0068】その後、試験液の銅イオン濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97.5%であり、金属イオンと不溶性夾雑物とを同時に除去可能な性能を有するフィルターであることを確認した。

#### 【0069】実施例4

実施例1において、イミノ酢酸水溶液に代えて30%エチレンジアミン三酢酸・3ナトリウム塩水溶液800gを使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維D）27.3g（置換率36.5重量%）を得た。このキレート繊維Dを用いて実施例1と同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Dの1g当たり1.0mmolの銅捕捉能を発揮することが確認された。

#### 【0070】実施例5

実施例1と同様にして得られたメタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布25gを、チオグリコール酸1リットルに浸漬し、80℃で2時間加熱処理した後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで洗浄を繰り返した後、40℃で20時間乾燥することにより、金属キレート形成性繊維（キレート繊維E）27.4g（置換率37重量%）を得た。このキレート繊維Eを用いて実施例1と同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Dの1g当たり1.1mmolの銅捕捉能を発揮することが確認された。

#### 【0071】実施例6

実施例1において、綿布（未晒しの綿ニット）に代えてレーヨン布（レーヨントファタ）20gを使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維F）30.9g（置換率54.5重量%）を得た。このキレート繊維Bを用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Bの1g当たり1.3mmolの銅捕捉能を発揮していることが確認された。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明の金属キレート形成性繊維は以上のように構成されており、金属イオンに対して高い捕捉容量を有しているばかりでなく、捕捉速度も格段に優れており、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂に比べて用排水や油、気体（各種排ガス等を含む）の中の金属イオ

ンを極めて効率良く捕捉・除去することができ、それらの清浄化を極めて効率的に行うことができる。

【0073】しかも、金属イオンを捕捉した本発明の金属キレート形成性繊維は、鉱酸や有機酸などの酸水溶液による処理によって簡単に金属イオンを離脱するので、その再生が簡単で繰り返し使用できるばかりでなく、金属成分の濃縮採取にも利用することができる。

【0074】また繊維基材として粉末状の繊維を使用することにより、金属イオン除去性能と濾過助剤としての性能を兼備させることができ、更にフィルター状の繊維素材を使用することにより、金属イオン捕捉性能と不溶性夾雑物除去性能を兼ね備えた清浄化作用を持たせることができる。

【0075】また不要となった場合の焼却処分の際にも、基材が天然繊維であるため、有害な排ガスを発生せず、尚且つ焼却が容易である。

【0076】更に本発明の製法を採用すれば、電離性放射線の如き特別の装置や処理を必要とせず、水や汎用の溶媒中での加温処理といった簡単な方法で、安全且つ簡単に高性能の金属イオン捕捉性繊維を得ることができる。

【0077】更に、キレート捕捉させる金属イオンを積極的に選択すれば、金属キレート繊維として当該金属自体の特性、例えば触媒作用や抗菌・殺菌作用などを付与することができ、フィルター状の排ガス処理触媒、抗菌・殺菌性のシート材や空調設備のフィルター材等として幅広く有効に活用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

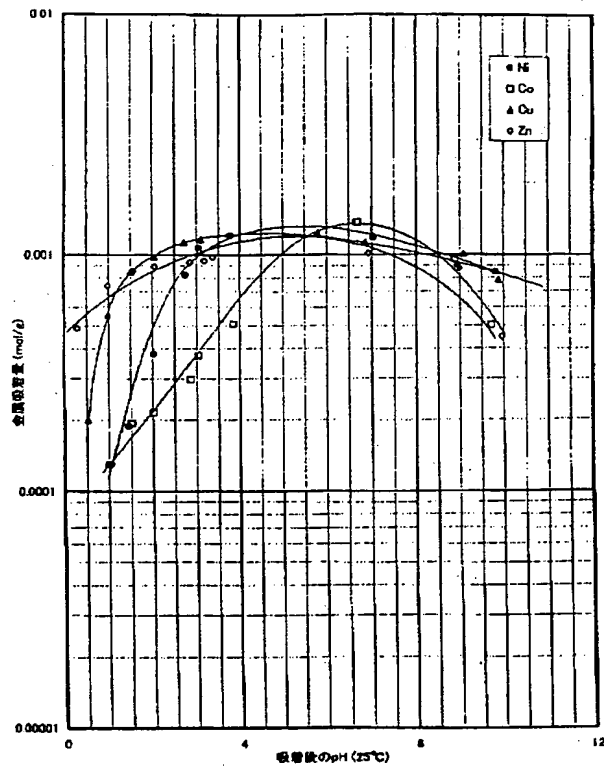
【図1】実施例1で得たキレート繊維Aを用いたときの、処理液pHと各種金属イオンの吸着量の関係を示す図である。

【図2】実施例1で比較対照として用いた市販キレート樹脂を用いたときの、処理液pHと各種金属イオンの吸着量の関係を示す図である。

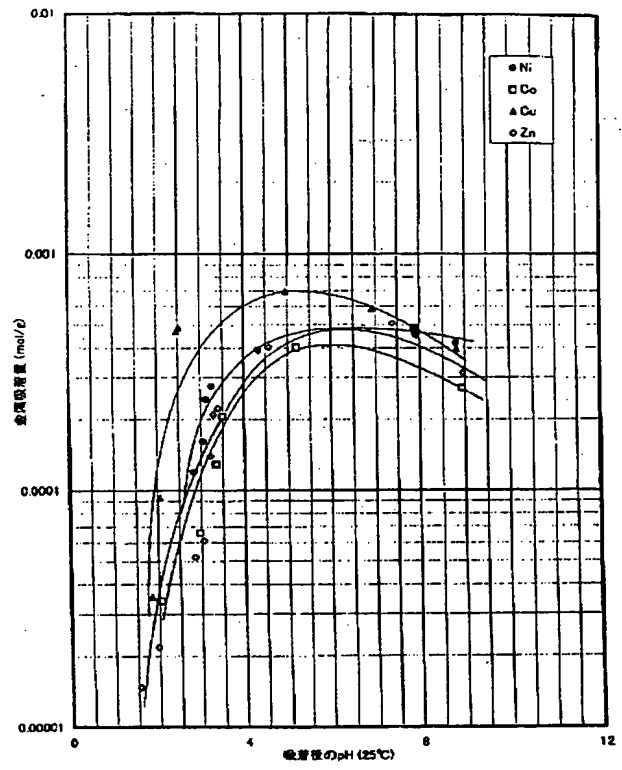
【図3】実施例1で得たキレート繊維Aと市販のビーズ状キレート樹脂を使用を用いて銅イオン含有液を処理した時の、処理時間と処理液中の銅イオン濃度の関係を対比して示すグラフである。

【図4】実施例1で得たキレート繊維Aと市販のビーズ状キレート樹脂を使用し、銅イオン含有水を処理した時の、通液量と残存銅イオン濃度の関係を示すグラフである。

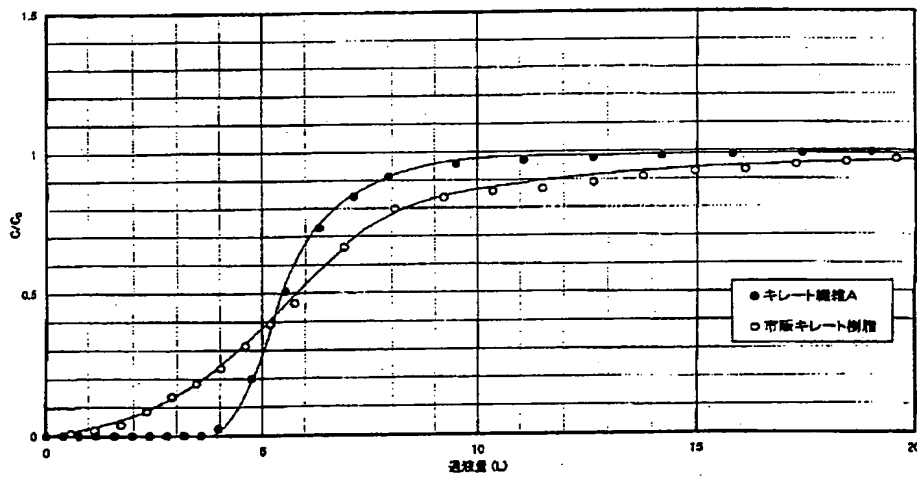
【図1】



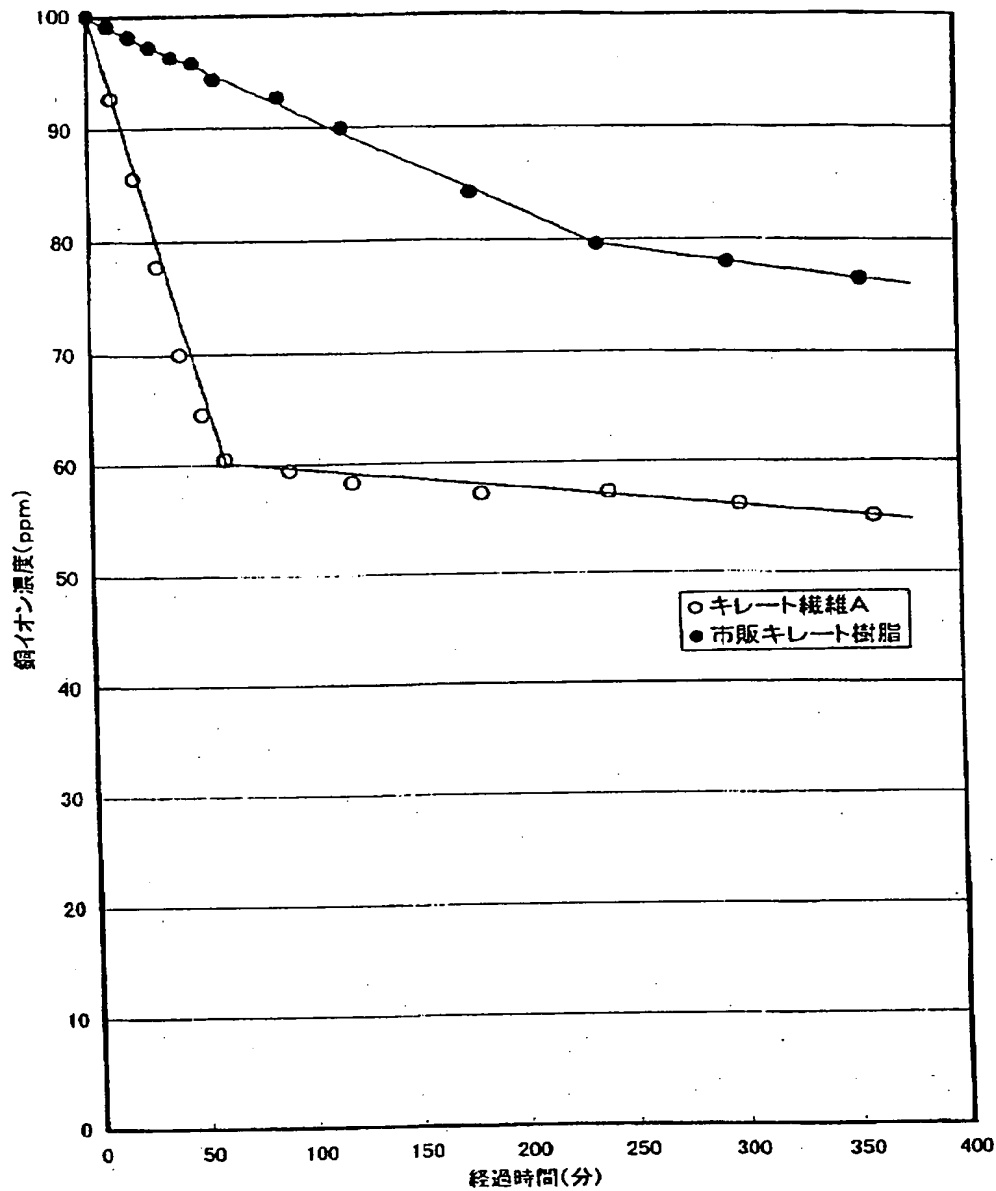
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 治  
 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部  
 キレスト株式会社四日市工場内  
 (72)発明者 佐藤 志保  
 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部  
 キレスト株式会社四日市工場内

(72)発明者 土井 貴雄  
 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部  
 キレスト株式会社四日市工場内  
 Fターム(参考) 4L033 AA01 AA02 AB01 AC10 AC15  
 BA08 BA24 BA48 BA99 CA70  
 DA04 DA07

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 179 627 A1

(12)

# EUROPEAN PATENT APPLICATION

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
13.02.2002 Bulletin 2002/07

(51) Int Cl.7: **D06M 14/04**, B01J 20/26,  
B01J 45/00  
// C02F1:28

(21) Application number: 00905299.4

(22) Date of filing: 24.02.2000

(86) International application number:  
PCT/JP00/01043

(87) International publication number:  
WO 00/52252 (08.09.2000 Gazette 2000/36)

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

(30) Priority: 26.02.1999 JP 5089799

(71) Applicants:  
• Chelest Corporation  
Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu 545-00051 (JP)  
• Chubu Chelest Co. Ltd.  
Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu 545-0051 (JP)

(72) Inventors:  
• NAMBU, Nobuyoshi, Chubu Chelest Co., Ltd.  
Yokkaichi-shi, Mie 510-0886 (JP)

• ITO, Osamu, Chubu Chelest Co., Ltd.  
Yokkaichi-shi, Mie 510-0886 (JP)  
• HORIUCHI, Shiho  
Osaka-shi, Osaka 538-0031 (JP)  
• DOI, Takao, Chubu Chelest Co., Ltd.  
Yokkaichi-shi, Mie 510-0886 (JP)

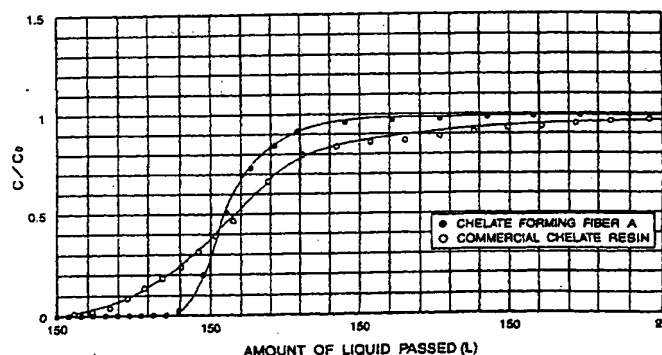
(74) Representative:  
Müller-Boré & Partner Patentanwälte  
Grafinger Strasse 2  
81671 München (DE)

(54) **FIBER CAPABLE OF FORMING METAL CHELATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METHOD OF TRAPPING METAL ION WITH THE FIBER, AND METAL CHELATE FIBER**

(57) A fiber capable of forming a metal chelate and a process for producing the same are disclosed, wherein the fiber is characterized in that at least one metal chelate-forming compound selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, aminocarboxylic acids, thiocarboxylic acids and phosphoric acid, which are reactive with a glycidyl group, is bonded to a mole-

cule of a natural fiber or regenerated fiber through a crosslinkable compound having a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule. There are also disclosed a method of capturing metal ions using the fiber and a metal chelate fiber which can effectively make use of the characteristics of the metals and can be easily discarded or incinerated.

FIG.4



## Description

## Technical Field

[0001] The present invention relates to a novel metal chelate-forming fiber, a process for producing the same, a method of capturing metal ions with the use of the fiber and a metal chelate fiber. The metal chelate-forming fiber is capable of selectively and efficiently adsorbing metal ions in trace amounts, for example, in water, especially copper, zinc, nickel, cobalt and other harmful heavy metal ions even in a low pH region and can be extensively and effectively used for, for example, the purification of industrial waste water, drinking water and oil. A metal chelate fiber in which the metal chelate-forming fiber and a metal are bonded by chelation can be effectively used, for example, as a variety of catalysts, antimicrobial agents and microbicides, electromagnetic shielding materials, optical shielding materials, colored clothing and ornaments, fertilizers and metal rust inhibitors, utilizing an activity of the metal chelating with the fiber. This metal chelate fiber can be easily discarded or incinerated.

## Background Art

[0002] A variety of harmful heavy metal ions are contained in some industrial waste water and must be removed by waste water treatment as much as possible in view of the prevention of environmental pollution. Since many of such harmful heavy metal ions can be effectively used, for example, as useful metals, it serves as a double purpose to separate and recover these ions and use these ions effectively as secondary resources.

[0003] Ion exchange resins have been widely used for removing harmful heavy metal ions and for capturing useful metal ions contained in, for example, water before or after use. However, the ion exchange resins cannot always have sufficient effects of selectively adsorbing low concentration metal ions.

[0004] Chelate resins capable of forming a chelate with metal ions to thereby selectively capture these metal ions have excellent capability of selectively capturing metal ions, especially of capturing heavy metal ions, thus the chelate resins are used to remove or capture heavy metals in the field of water treatment.

[0005] However, since most of the chelate resins are bead-like resins having a rigid three-dimensional crosslinked structure formed by action of a crosslinking agent such as divinylbenzene and are hydrophobic, a rate of diffusion and permeation of metal ions or regenerants into the resins is lowered. Thus, treatment efficiency is insufficient. In addition, in the case of disposal of the used resins without being regenerated, problems such as difficulty in incineration and complicated volume reduction of the used resins have been greatly pointed out.

[0006] As a possible solution to these problems of bead-like chelatable resins, a fibrous chelate resin has been proposed (e.g., Japanese Patent No. 2,772,010). This fibrous chelate resin has a large specific surface area, includes a chelatable functional group, by which metal ions are adsorbed or desorbed on its surface, and therefore has an improved adsorption and desorption capability.

[0007] However, the fibrous chelate resin comprises a polymer of an olefin or halogenated olefin as a base, and invites the formation of dioxins or other harmful gases when it is incinerated. Additionally, a process for producing the fibrous chelate resin, namely modification to impart metal chelating activity to a resin, is complicated and requires a special process using, for example, ionizing radiation, and a number of disadvantages have been pointed out in terms of, for example, facilities, safety, and production cost.

[0008] The present invention has been accomplished under these circumstances, and a first object of the present invention is to provide a metal chelate forming fiber that has satisfactory capturing capability of harmful heavy metal ions, can be easily discarded and incinerated, moreover, can be produced at low cost in a simple and safe manner. It is a second object of the invention to provide a process for easily, safely, and efficiently producing the metal chelate forming fiber.

[0009] A third object of the present invention is to provide a method of easily and efficiently capturing metal ions contained in trace amounts, for example, in an aqueous or oily liquid or in a gas such as an exhaust gas and the like by the use of the metal chelate forming fiber. Additionally, a fourth object of the present invention is to provide a metal chelate fiber which is making use of catalytic activities or antimicrobial activities of a variety of metals by allowing the metals to be bonded by chelation to a surface of the metal chelate-forming fiber.

## Disclosure of Invention

[0010] The present invention has been accomplished to achieve the above objects and provides a metal chelate-forming fiber. The subject matter of the present invention is that at least one metal chelate-forming compound selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acid and phosphoric acid which are reactive to epoxy group is bonded to a fiber molecule of a natural fiber or regenerated fiber through a crosslinkable compound which has a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule.

[0011] As the crosslinkable compound, typically preferred are glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate and allyl glycidyl ether. These compounds can be used individually or in combination of at least two, if it is required.

[0012] Preferred examples of the chelate forming compound are iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid and phosphoric acid. These compounds can also be used individually or in combination of at least two of them appropriately. Of these metal chelate-forming compounds, more preferable are iminodiacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid and thioglycolic acid.

[0013] The natural or regenerated fiber includes, for example, vegetable fibers such as cellulosic fibers including viscose and other regenerated fibers or animal fibers such as wool and silk. These fibers can be used in the form of a short fibrous powder or as a filter material in the form of a sheet, mat or nonwoven fabric.

[0014] The process of the present invention is evaluated as a process for industrially efficiently producing the metal chelate-forming fiber and comprises subjecting a crosslinkable compound having a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule to graft polymerization reaction with a fiber molecule of a natural or regenerated fiber with the use of a redox catalyst and allowing the resulting graft reaction product to be additionally reacted with at least one metal chelate-forming compound selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acids and phosphoric acid which are reactive with an epoxy group.

[0015] Preferred crosslinkable compounds for use in this process are, for example, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate and allyl glycidyl ether. These compounds can be used individually or in combination of at least two of them, if it is necessary. Preferred examples of the metal chelate-forming compound include iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid and phosphoric acid. These compounds can also be used individually or in combination of at least two of them.

[0016] A preferred redox catalyst for use in the production process is a combination of a divalent iron salt, hydrogen peroxide and thiourea dioxide. It is preferable that the natural or regenerated fiber is previously treated with the divalent iron salt and is then applied with the hydrogen peroxide and thiourea dioxide to thereby perform the graft polymerization reaction in the production process. The use of this procedure can allow the natural or regenerated fiber to more efficiently react with the crosslinkable compound and can increase the amount of the resultant introduced metal chelate-forming compound to thereby impart a higher chelating activity to the fiber.

[0017] Additionally, a method of capturing metal ions according to the present invention comprises bringing the metal chelate-forming fiber into contact with an aqueous liquid, oily liquid or a gas such as an exhaust gas each containing metal ions to thereby capture the metal ions by chelation from these substances.

[0018] Further, the metal chelate-forming fiber is bonded with a metal by chelation to obtain a metal chelate fiber. The resulting metal chelate fiber exhibits, for example, catalytic activities, antimicrobial activities or electromagnetic shielding effects depending on the type of the metal, and is also included within the scope of the present invention.

#### Brief Description of the Drawings

#### [0019]

Fig. 1 is a graph showing a relationship between pH of a liquid to be treated and the adsorption of a variety of metal ions upon the use of a chelate fiber A obtained in Example 1;

Fig. 2 is a graph showing a relationship between pH of a treated liquid and the adsorption of a variety of metal ions upon the use of a commercially available chelate resin used as a comparative example in Example 1;

Fig. 3 is a graph showing, as a comparison, a relationship between treatment time and copper ion concentration in a treated liquid when a liquid containing a copper ion is treated with the chelate fiber A obtained in Example 1 and a commercially available bead-like chelate resin; and

Fig. 4 is a graph showing a relationship between liquid passing amount and copper ion concentration in a treated liquid when a water containing a copper ion is treated with the chelate fiber A obtained in Example 1 or a commercially available bead-like chelate resin.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0020] The metal chelate-forming fiber of the invention comprises a natural or regenerated fiber as a base fiber and is highly wettable with, for example, an aqueous liquid. This is because such natural or regenerated fibers include vegetable fibers such as cellulosic fibers and animal fibers such as silk, wool and the like, and these fibers each have a polar group such as a hydroxyl group or an amino group in the fiber molecule and are hydrophilic.

[0021] Additionally, the fiber molecule allows the crosslinkable compound to be easily introduced into the fiber molecule by reacting the crosslinkable compound having a double bond and a glycidyl group in its molecule in the presence of a redox catalyst. After the introduction of the crosslinkable compound, the fiber molecule is subjected to reacting with a metal chelate forming compound which is reactive with a glycidyl group to thereby easily impart chelating ca-



pability to the fiber molecule. In this procedure, iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid or phosphoric acid are used as the preferable chelate-forming compound.

[0022] Consequently, the natural or regenerated fiber has a multitude of metal chelate-forming functional groups introduced onto a surface of its fiber molecule. Nitrogen atoms, sulfur atoms, carboxyl groups or other moieties present in the chelate-forming functional groups satisfactorily exhibit the selective adsorption of copper, zinc, nickel, cobalt and other heavy metal ions. Additionally, since the chelate-forming functional groups are attached to the surface while being grafted to the fiber molecule, and the metal chelate-forming fiber satisfactorily exhibits the selective adsorption of metal ions by action of the chelate-forming functional groups present in the fiber molecule. Furthermore, as the metal chelate-forming fiber comprises a natural or regenerated fiber as a base fiber, the biodegradation is expected when the fiber is discarded, and a harmful gas is hardly generated when it is incinerated.

[0023] Natural fibers and regenerated fibers for use as base fibers for the metal chelate-forming fiber of the invention are not specifically limited in their types and include all the fibers such as a variety of other vegetable fibers as well as cotton, hemp and wood; the other regenerated fibers as well as cupra, rayon, polynosic, acetate; and other animal fibers as well as silk and wool.

[0024] The base fiber has no special limitation on its shape, and may have the shape of monofilament or multifilament of long fibers, spun yarn of short fibers, woven or knitted fabric produced by weaving or knitting them, or nonwoven fabric. It is also effective to use mixed spinning fibers, composited fibers or woven or knitted fabrics which are produced from two or more types of fibers. In addition, wood pulp, paper, wood pieces, wood chips and sheets can also be used.

[0025] To increase contact efficiency with a fluid to be treated, the base fiber is effectively used as a material in the form of a short fibrous powder or a filter.

[0026] The powdery short fibrous powder for use herein has a preferable shape of from 0.01 to 5 mm in length, more preferably from 0.03 to 3 mm in length; of from about 1 to about 50  $\mu\text{m}$  in a monofilament diameter, more preferably from 5 to 30  $\mu\text{m}$  in a monofilament diameter; and of from about 1 to about 600 in an aspect ratio, more preferably from about 1 to about 100 in an aspect ratio.

[0027] The powdery material in the form of a short fiber can be used in such a simple manner that the metal chelate-forming fiber in the form of a short fibrous powder is added to and stirred with an aqueous or oily liquid containing the metal ion and the resulting mixture is subjected to conventional filtration treatment. In this manner, a metal ion contained in a fluid to be treated can be captured efficiently in a short time to purify the fluid.

[0028] In some cases, the metal chelate-forming fiber in the form of a short fibrous powder is charged into a column and the like and the fluid to be treated is allowed to pass through them in order to obtain the same effect for capturing metal ions. Alternately, the metal chelate-forming fiber in the form of a short fibrous powder is subjected to a processing such as papermaking after introducing the chelate-forming functional group in the above manner to easily obtain a filter which has a chelate-capturing ability.

[0029] Additionally, when the short fibrous powdery chelate-capturing material obtained in the above manner is allowed to capture copper, silver or another metal having microbicidal activity, the resulting metal chelate fiber can impart antimicrobial activity to, for example, a resin by kneading the same into the resin. Likewise, a metal chelate fiber capturing a metal ion having oxidation-reduction activity is also useful as a catalyst, and a metal chelate fiber capturing, for example, copper or nickel is useful as an electromagnetic shielding material.

[0030] The material in the form of a filter does not have a noticeably special structure and can be formed in the same manner as in filters of all known structures in accordance with the application. Such structures include:

- 1) a structure obtained by forming into a mat having a single- or multi-layer structure made of a woven/knitted or nonwoven fabric having any space between fibers and mounting the mat onto a suitable supporting substrate,
- 2) a structure obtained by winding a string of a fiber around the outer periphery of a liquid-permeable cylindrical substrate in a twill pattern several times,
- 3) a structure obtained by folding a woven/knitted fabric or nonwoven sheet made of the aforementioned fiber in a pleated pattern and mounting the resultant to a supporting member, and
- 4) a bag filter structure obtained by forming a woven or knitted fabric made by the aforementioned fiber into a bag.

[0031] When these filter-shaped materials are used, the fiber of the invention can be produced, for example, by the following processes:

- a) a process in which the crosslinkable compound is grafted to a filter-shaped fiber material, and the glycidyl group of the crosslinkable compound grafted to the fiber molecule is subjected to addition reaction with a metal chelate-forming compound to thereby introduce metal-chelate-forming functional groups into the fiber, and the resulting fiber is processed into a filter as above, and
- b) a process in which the fiber material is processed into a filter and is assembled into a filter device, and the fiber material assembled in the form of a filter in the device is brought into contact with, and subjected to graft polym-

erization reaction with, a treatment liquid containing the crosslinkable compound and is then brought into contact with a metal chelate-forming compound to thereby subsequently introduce metal chelate-forming functional groups into the fiber material.

**[0032]** In this manner, the introduction of metal chelate-forming functional groups into a filter-shaped fiber material can yield a filter that is both capable of capturing metal ions by action of chelation and capable of capturing insoluble impurities. Accordingly, when a fiber density of the filter is adjusted so as to have an appropriate mesh size in accordance with the sizes of insoluble impurities contained in a liquid or gas to be treated, and the liquid or gas to be treated is allowed to pass through the filter, metal ions contained in the liquid or gas to be treated are captured by the chelate-forming functional group. Concurrently, insoluble impurities are prevented from passing through the filter by action of the mesh of the filter. Thus, the metal ions and insoluble impurities can be concurrently removed from the liquid or gas.

**[0033]** In this case, a filter having a necessary capability of purification can be obtained by controlling space or gaps between the fibers depending on the particle sizes of insoluble impurities contained in the fluid to be treated. This is because the spaces between the fibers can be optionally controlled by adjusting the size, woven or knitted density, number of lamination layer or density of lamination layer of the chelate-forming fiber used or by adjusting the density of winding, thickness of wound layers or tension of winding when the filter is obtained by winding a string of the chelate-forming fiber several times.

**[0034]** A compound having a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule is used as the crosslinkable compound to fix the metal chelate-forming functional groups to the base fiber in the production of the metal chelate-forming fiber of the invention. The crosslinkable compound is brought into contact with the base fiber in the presence of a redox catalyst as mentioned later to thereby allow the reactive double bond to react with the fiber molecule, and a group having a glycidyl group as a reactive functional group is grafted and added in the form of a pendant to the fiber molecule.

**[0035]** Next, the resulting graft-adduct is allowed to react with a metal chelate-forming compound having a functional group reactive with a glycidyl group, and the reactive functional group reacts with the glycidyl group of the graft-added crosslinkable compound to thereby introduce metal chelate-forming functional groups into the fiber molecule.

**[0036]** Any of compounds can be used as the crosslinkable compound as long as it has both a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule to ensure the reaction with the metal chelate-forming compound in addition to having graft-addition reactivity with the fiber molecule. Among them, typically preferred compounds are glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate and allyl glycidyl ether, since they can be more efficiently grafted and added to a natural or regenerated base fiber and can efficiently perform the subsequent introduction reaction of the metal chelate-forming compound. Of these compounds, the most preferred compound is glycidyl methacrylate in view of, for example, its easiness of introduction into the fiber molecule or its availability.

**[0037]** The metal chelate-forming compound includes aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acids and phosphoric acid each being reactive with a glycidyl group. These compounds are highly reactive with a glycidyl group and react, in an almost equimolar amount, with the glycidyl group of the crosslinkable compound introduced into the fiber molecule. Additionally, the compounds are highly capable of chelating with metal ions, and the use of the compounds can efficiently introduce the metal chelate-forming functional group into the fiber molecule with a high reaction rate.

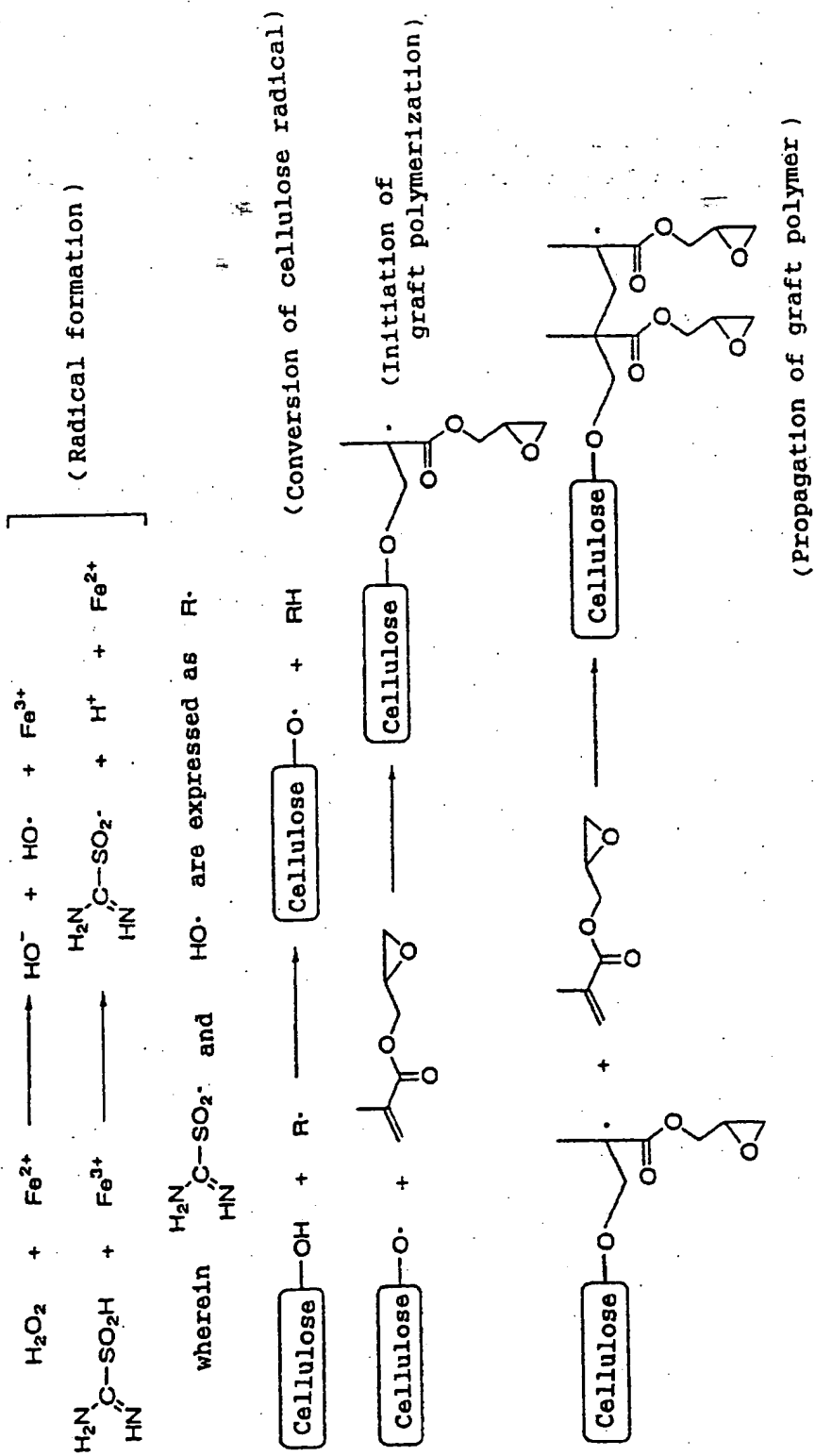
**[0038]** Among these metal chelate-forming compounds, preferred compounds are iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid and phosphoric acid, in comprehensive view of reaction efficiency, chelate-capturing capability, availability of a material, cost and other factors. Among them, iminodiacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid and thioglycolic acid are typically preferred.

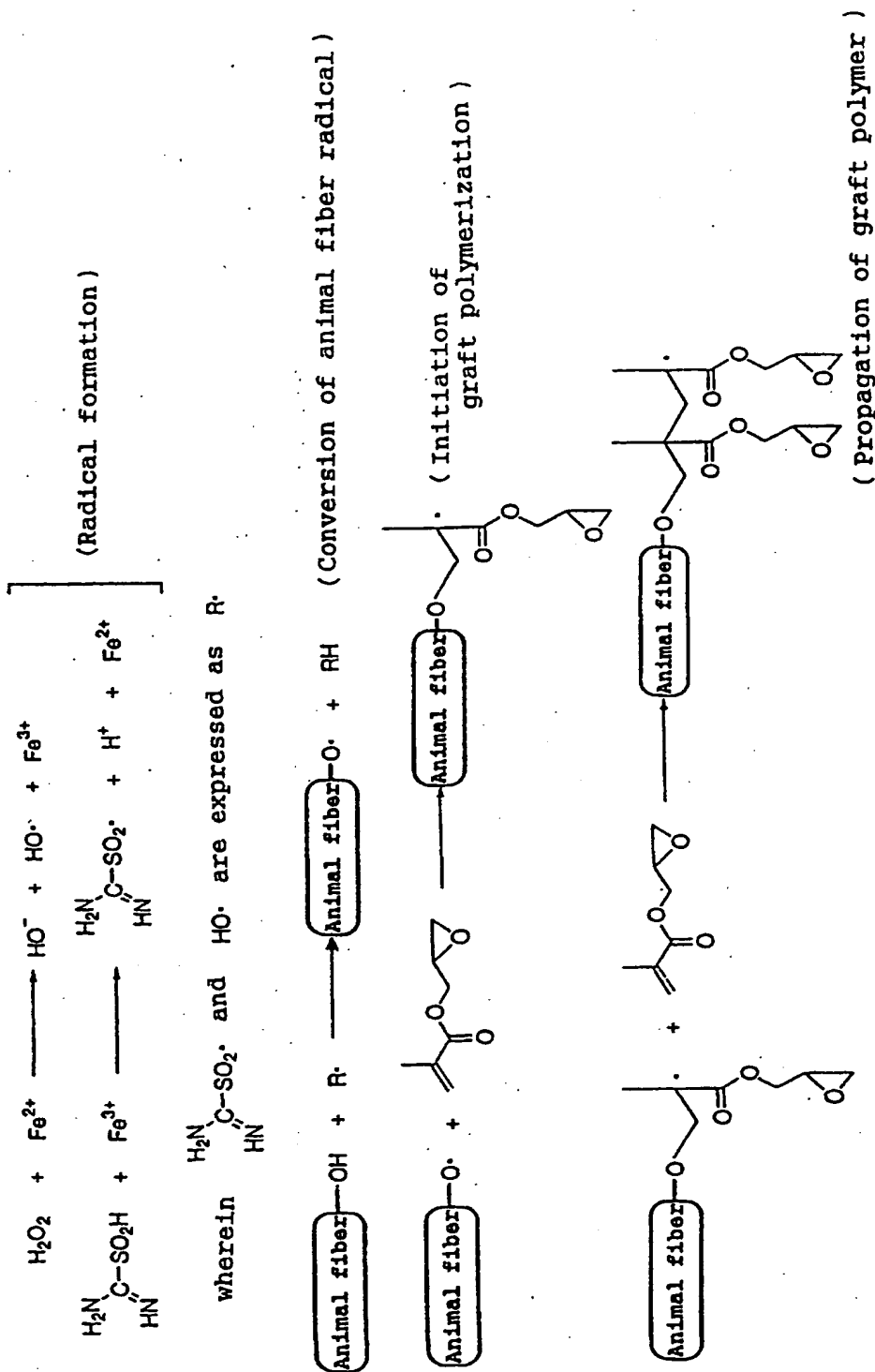
**[0039]** Next, a process of the present invention for producing a metal chelate-forming fiber is evaluated as a process that can efficiently and easily introduce a metal chelate-forming compound into a molecule of a natural or regenerated fiber through a crosslinkable compound as mentioned above. As the process of the invention, a process is employed in which the crosslinkable compound is subjected to graft-reaction with the fiber molecule using a redox catalyst and the resulting reaction product is subjected to addition reaction with the chelate-forming compound.

**[0040]** Such redox catalysts include hydrogen peroxide, benzoyl peroxide and cumene hydroperoxide each serving as an oxidizing agent; and divalent iron salts, thiourea dioxide, chromium ion, sulfites, hydroxylamine and hydrazine each serving as a reducing agent, of which a combination of hydrogen peroxide, a divalent iron salt and thiourea dioxide is the most preferred combination in order to subject the crosslinkable compound efficiently to graft reaction with the fiber molecule.

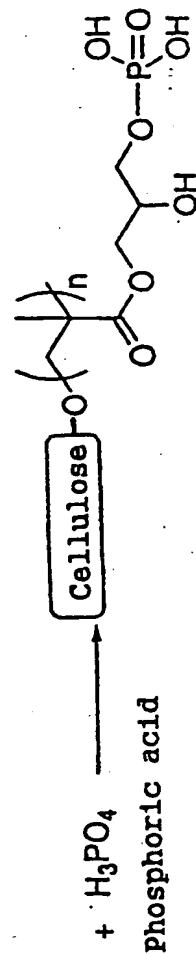
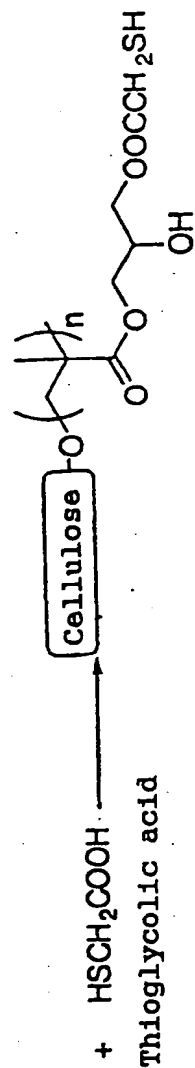
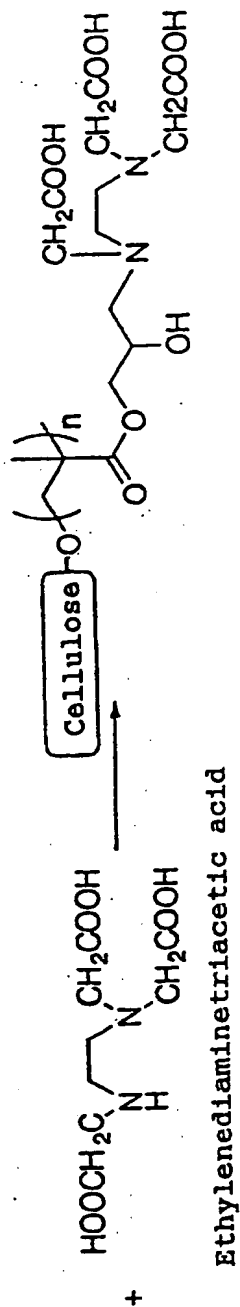
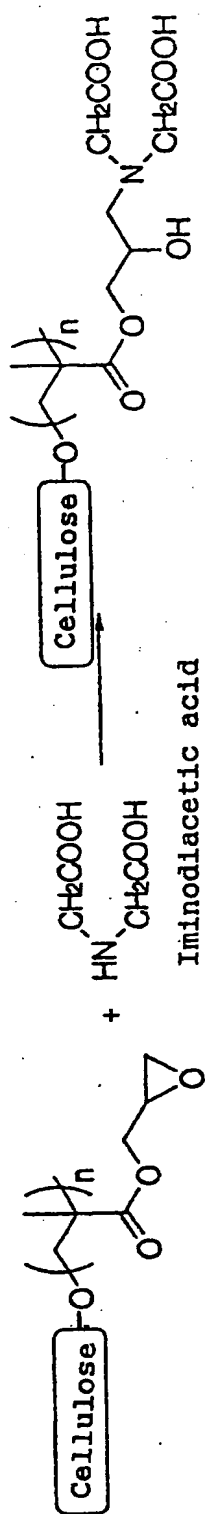
**[0041]** As a concrete process for enhancing the efficiency of the graft reaction to the molecule of the natural or regenerated fiber, it is preferable to treat the fiber with a divalent iron salt previously and then apply hydrogen peroxide and thiourea dioxide. The use of this procedure can yield a high graft-reaction rate by a short-time treatment even under relatively mild conditions, thus this procedure is preferable.

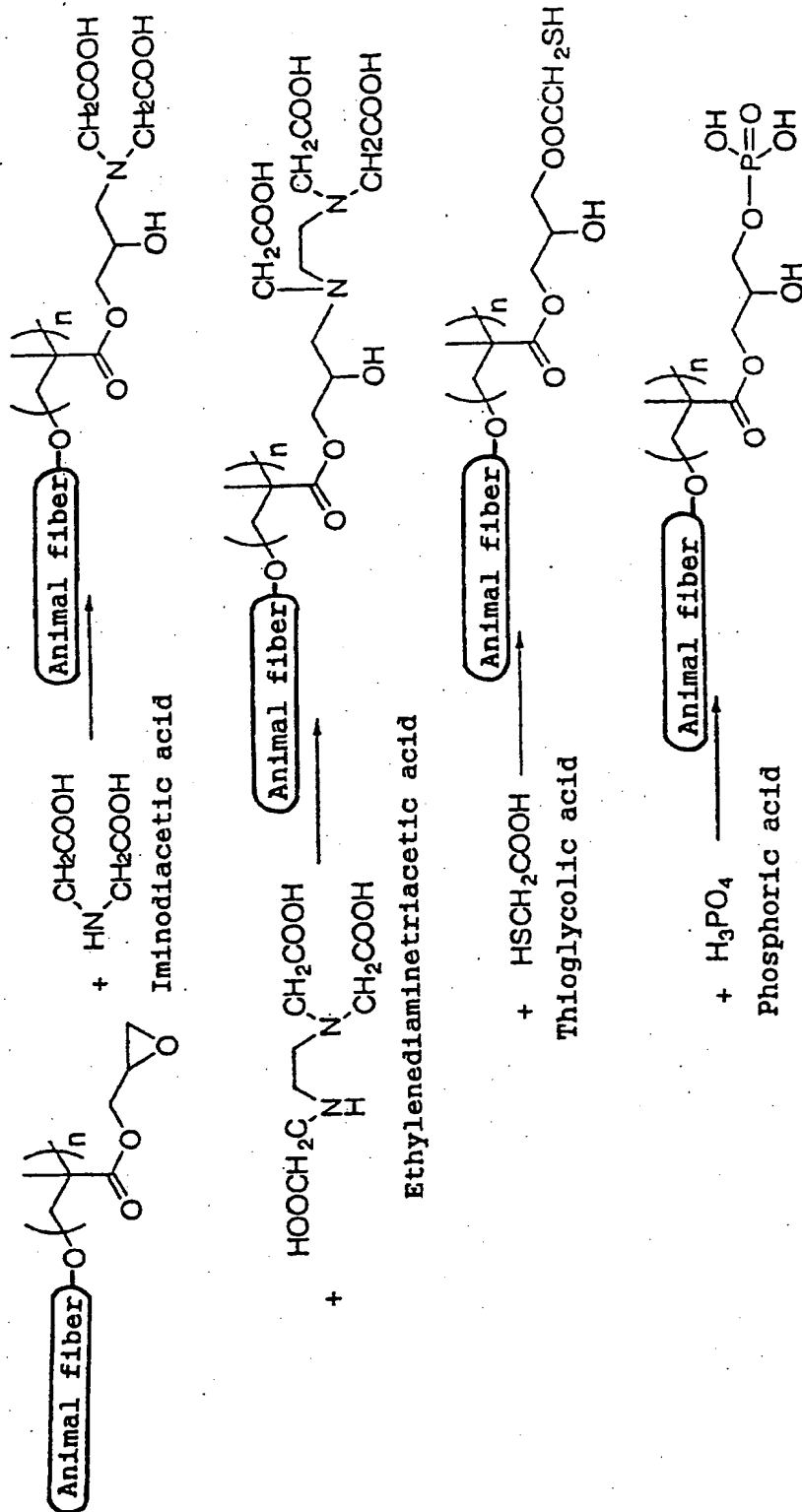
**[0042]** An example of the graft reaction of the crosslinkable compound with a natural fiber by the use of the combination of hydrogen peroxide, a divalent iron salt and thiourea dioxide will be illustrated below:





A reaction, in which the chelate-forming substance is added to the fiber molecule containing the crosslinkable compound grafted thereto, will be illustrated below:





[0043] A reaction procedure for introducing the metal chelate-forming functional group into a molecule of a natural fiber using the crosslinkable compound is not specifically limited, but a preferred procedure is as follows:

[0044] Specifically, in the preferred process, the natural or regenerated fiber is immersed in an aqueous solution of a divalent iron salt at room temperature for from about 1 to about 30 minutes, is then rinsed, is immersed in an aqueous solution containing an aqueous hydrogen peroxide solution, thiourea dioxide and the crosslinkable compound (where necessary, with a homogeneous-reaction accelerator such as an emulsifying agent) and is allowed to react at 40°C to 100°C for from about 10 minutes to about 5 hours.

[0045] This procedure can allow the crosslinkable compound to efficiently graft-react with a hydroxyl group or an amino group in the fiber molecule to thereby efficiently introduce a glycidyl group that can easily react with the metal chelate-forming compound into the fiber molecule.

[0046] Next, the fiber containing the glycidyl group introduced by the above reaction is allowed to react with the chelate forming compound in a polar solvent such as water, N,N-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide and, where necessary, using a reaction solvent at 50°C to 100°C for from 10 minutes to several ten hours. By this procedure, an amino group or acid group in the metal chelate-forming compound reacts with the glycidyl group to thereby introduce the metal chelate forming functional group into the fiber molecule.

[0047] The amount of the introduced metal chelate-forming compound with respect to the natural or regenerated fiber can be optionally controlled in view of the amount of the reactive functional group in the fiber molecule by changing the amount of the crosslinkable compound for use in the introduction reaction, the amount of the metal chelate-forming compound or reaction conditions. To impart sufficient capability of capturing metal ions to the fiber, the amount of the metal chelate-forming compound is preferably controlled such that a substitution rate calculated according to the following equation is equal to or more than about 10% by mass, more preferably equal to or more than about 20% by mass:

$$\text{Substitution rate (\% by mass)} = \frac{\{[(\text{Mass of the fiber after introduction of substituent}) - (\text{Mass of the fiber before introduction of substituent})] / (\text{Mass of the fiber before introduction of substituent})\} \times 100}{}$$

(wherein the term "substituent" means all the substituents derived and introduced from the crosslinkable compound and the metal chelate-forming compound.)

[0048] The higher the substitution rate is, the more preferable it is to increase the capability of capturing metal ions, and an upper limit of the substitution rate is not especially specified. However, an excessively high substitution rate tends to invite a higher crystallinity of the fiber containing the introduced substituent to thereby weaken the fiber and tends to invite an increased pressure loss when the fiber is used, for example, as a filter medium or filter for capturing metal ions. Consequently, in comprehensive view of, for example, practical utility and of cost performance as a metal ion capturing material, the upper limit of the substitution rate is preferably about 200% by mass, more preferably 100% by mass. However, the metal ion capturing capability can be increased by employing a high level substitution rate of from about 150% to about 200% by mass in some types or shapes of the natural fiber, some types of the crosslinkable compound or of the chelate-forming compound or in some applications.

[0049] The above-obtained metal chelate forming fiber can be obtained in any form such as of a monofilament, multifilament, spun yarn, nonwoven fabric, fibrous woven or knitted fabric, powder or filter depending on the properties of the base fiber used as mentioned above. Since, in all cases, substantially all the metal chelate forming functional groups introduced into a surface of the thin fiber molecule can effectively exhibit the capability of capturing the metal ions, and the resulting metal chelate forming fiber can very satisfactorily exhibit the capability of capturing the metal ions as compared with capturing materials in the form of, for example, a granule or of a film.

[0050] Additionally, since this fiber is excellent in the selective adsorption of metal ions, this fiber can capture a target metal selectively by appropriately changing pH and other conditions of a fluid to be treated.

[0051] Therefore, this fiber can efficiently capture and remove a metal ion contained in water, oil or exhaust gas to be treated or can selectively capture a specific metal ion by bringing the fiber into contact with the liquid or gas containing metal ions and, more specifically, by laminating the fiber to an optional thickness or filling a column with the fiber and allowing the liquid or gas to be treated to pass through the fiber.

[0052] In addition, when the fiber capturing a metal ion in the above manner is treated with an aqueous solution of a strong acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid, the metal ion captured by forming chelate can be easily desorbed. By using this property, a metal component can be recovered as a useful component from a regenerated liquid.

[0053] Furthermore, the metal chelate forming fiber of the invention can also be used for a metal chelate fiber. The

metal chelate fiber comprises a metal which has a specific activity and captured by the metal chelate-forming fiber. The metal chelate fiber utilizes the specific activity of the metal and, for example, can be effectively used in the following various configurations:

- ① a metal having catalytic activity such as iron is chelate-captured, and the resulting metal chelate fiber is used as a redox reagent (e.g., a catalyst for the removal of NO<sub>x</sub> or SO<sub>x</sub>);
- ② an antimicrobial metal such as copper, nickel or silver is captured by a base fiber in the form of a sheet or mat, and the resulting fiber is used as an antimicrobial or microbicidal sheet or mat (e.g., a sole insert for shoes, bed-clothes for medical application, a toilet lid or seat cover, toilet base mat or a hand towel), or the resulting fiber is processed into a filter and is used as a cleaning filter for use in, for example, an air conditioning system;
- ③ an antimicrobial or microbicidal metal is chelate-captured by a powdery fiber, and the resulting fiber is kneaded into, for example, a resin to prepare an antimicrobial or microbicidal plastic;
- ④ in a cleaning filter for an exhaust gas containing, for example, harmful nitrogen oxides (e.g., an exhaust gas from an underground parking zone or a tunnel of a highway), a metal having oxidation catalytic activity such as titanium or iron is attached by chelation to the fiber, and the resulting fiber is used as a metal chelate fibrous catalyst for rendering the nitrogen oxides harmless;
- ⑤ copper or nickel, for example, is chelate-captured, and the resulting fiber is used as an electromagnetic shielding material for absorbing harmful electromagnetic waves;
- ⑥ a colored metal ion such as of copper, cobalt, nickel or iron is chelate-captured by the fiber, and the resulting fiber is used, for example, as a shading material, a colored cloth or ornaments; and
- ⑦ an essential trace metal for plants such as calcium, magnesium, manganese, iron, copper or zinc is chelate-captured by the fiber, and the resulting fiber is used as a fertilizer.

#### EXAMPLES

**[0054]** The present invention will be illustrated with reference to several examples below, which are not intended to limit the scope of the invention. Modifications and variations can be made without departing from the purpose described hereinabove and hereinafter and all such modifications and variations are also included in the technical scope of the present invention.

#### EXAMPLE 1

**[0055]** A 0.2 g of ammonium ferrous sulfate hexahydrate was dissolved in 800 ml of distilled water, 20 g of a cotton cloth (an unbleached cotton knit) was immersed in the resulting solution at 20°C for 15 minutes and was centrifugally dehydrated. Separately, 80 ml of distilled water, 6 g of glycidyl methacrylate, 0.3 g of a nonionic surfactant (produced by Nippon Oils & Fats Corporation under the trade name of "NONION OT-221"), 0.7 g of a 31% aqueous hydrogen peroxide solution, and 0.25 g of thiourea dioxide were mixed and emulsified to prepare a solution, and the cotton cloth after centrifugal dehydration was immersed in and treated with the solution at 60°C for 2 hours. Next, the treated cotton cloth was rinsed with distilled water, was centrifugally dehydrated and was dried at 60°C for 16 hours to thereby obtain 24.8 g of cotton cloth having grafted glycidyl methacrylate.

**[0056]** Next, 200 g of iminodiacetic acid was added to 800 g of distilled water, the resulting solution was adjusted to pH 10 with a 50% aqueous sodium hydroxide solution. In this solution, the above-prepared grafted cotton cloth was immersed at 90°C for 2 hours. Subsequently, the treated cotton cloth was sufficiently rinsed with distilled water, was dehydrated, was immersed in 100 ml of a 5% sulfuric acid at 20°C for 30 minutes, was sufficiently rinsed with water, was centrifugally dehydrated and was dried at 50°C for 16 hours to thereby obtain 28.4 g (substitution rate: 42% by mass) of a metal chelate forming fiber (chelate fiber A).

**[0057]** After 1 g of the obtained chelate fiber A was added to and stirred with 1 liter of a 5 mmol/liter aqueous copper sulfate solution at 20°C for 20 hours, copper capturing capability was evaluated by determining the amount of copper ions remained in the solution. It was found that the chelate fiber A was capable of capturing 1 mmol of copper per gram of the chelate fiber A.

**[0058]** In place of the chelate fiber A, the copper capturing capability was determined separately in the same way except using a commercially available bead-like styrene-iminodiacetic acid chelate resin (produced by Mitsubishi Chemical Corporation under the trade name of "DIAION CR11") as a comparison. As a result, it was confirmed that the chelate resin was capable of capturing 0.7 mmol of copper per gram of the chelate resin.

(Adsorption test depending on pH)

**[0059]** A 0.05 g of the chelate fiber A was added to 50 ml of a dilute aqueous sulfuric acid solution containing each



about 1 mmol/liter of copper, zinc, nickel and cobalt in which pH was adjusted to a range from 0 to 10, was stirred at 20°C for 20 hours, and the adsorption of each metal ion was determined, and compared with that of a commercially available chelate resin.

[0060] Fig. 1 shows the results of the adsorption in the case of using the chelate fiber A, indicating that the chelate fiber A exhibited satisfactory capturing capability to any of metal ions including copper, zinc, nickel and cobalt ions and exhibited high adsorption activity not only around neutral region but also in a low pH region. In contrast, Fig. 2 shows the results of the adsorption using the commercially available chelate resin (produced by Mitsubishi Chemical Corporation under the trade name of "DIAION CR11"), indicating that the commercially available chelate resin exhibited very low adsorption performance to any of the tested metals in a region of pH 2 or below and that it had high pH dependence.

(Copper ion adsorption rate test)

[0061] A copper ion adsorption rate of the chelate fiber A was compared with that of a commercially available bead-like chelate resin (produced by Mitsubishi Chemical Corporation under the trade name of "DIAION CR11"). Each 1 g of the chelate fiber A or the commercially available bead-like chelate resin was added to 1 liter of an aqueous copper sulfate solution having a copper ion concentration of 100 ppm, and a change with time in copper ion concentration of the resulting solution was determined.

[0062] The results were shown in Fig. 3 and indicating that it took about 4 hours for the captured amount of copper ions to become saturated when the commercially available bead-like chelate resin was used. It took about 1 hour for the captured amount of copper ions to become saturated when the chelate fiber A of the invention was used, indicating that the chelate fiber A of the invention had an adsorption-capturing rate of about four times greater than the commercially available chelate resin.

(Break through curve measurement test)

[0063] Each 1 g of the chelate fiber A or a commercially available bead-like chelate resin (produced by Mitsubishi Chemical Corporation under the trade name of "DIAION CR11") was charged into a glass column of 5 mm in diameter. An aqueous copper sulfate solution having a copper ion concentration of 10 ppm was allowed to pass through the column at a flow rate of  $SV=100 \text{ hr}^{-1}$ , and a concentration of the copper ion in an effluent was measured to thereby determine a break through curve.

[0064] The results as shown in Fig. 4 show that the copper ion run out before it was sufficiently captured when the commercially available chelate resin was used and that the chelate fiber A of the invention could nearly fully capture the metal before the capturing capability of metal of the chelate fiber became saturated. These results also indicate that the chelate fiber of the invention is capable of excellently capturing metal ions.

## EXAMPLE 2

[0065] The chelate-forming fiber was prepared in the same way of Example 1 except that 20 g of a powdery cellulose (produced by Nippon Paper Industries Co., Ltd. under the trade name of "KC FLOCK W-100") was used instead of the cotton cloth (unbleached cotton knit). As a result, 30.0 g (substitution rate: 50% by mass) of a metal chelate-forming fiber (chelate fiber B) was obtained. The obtained chelate fiber B was subjected to adsorption test in the same manner as above. It was confirmed that the chelate fiber B was capable of capturing 1.2 mmol of copper per gram of the chelate fiber B.

## EXAMPLE 3

[0066] A commercially available cartridge filter (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "TCW-1-CSS", nominal pore size:  $1 \mu\text{m}$ ), which was produced by winding a cotton spun yarn around a stainless steel core in a twill pattern, was mounted to a polypropylene housing (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "1PP-1-FS-000"). Separately, 2.5 g of ammonium ferrous sulfate was dissolved in 10 liters of distilled water, and the resulting solution was circulated through the filter at a flow rate of 15 liter/minute at 20°C for 15 minutes using a circulating pump, was drained, and the filter was cleaned by circulating 5 liters of distilled water in the same manner.

[0067] Next, 60 g of glycidyl methacrylate, 3.0 g of a nonionic surfactant (produced by Nippon Oils & Fats Corporation under the trade name of "NONION OT-221"), 6.5 g of a 31% aqueous hydrogen peroxide solution and 2.5 g of thiourea dioxide were dissolved in 8 liters of distilled water, the resulting solution was circulated through the filter in the same manner at 60°C for 2 hours to thereby graft glycidyl methacrylate to the molecule of the cotton spun yarn, and then the resulting reaction mixture was drained, and the cartridge filter was cleaned by circulating 3 liters of distilled water.

[0068] Next, 1 kg of iminodiacetic acid was added to 4 liters of distilled water, the resulting solution was adjusted to pH 10 with a 50% aqueous sodium hydroxide solution, the resulting solution was circulated through the filter containing the grafted glycidyl methacrylate at 80°C for 2 hours, drainage and cleaning operations were repeated, 5 liters of a 5% sulfuric acid was circulated through the filter, and circulation and drainage operations were repeated using distilled water until washings became neutral to thereby obtain a metal chelate forming filter (chelate fiber C).

[0069] This metal chelate forming filter was mounted onto the polypropylene housing. Separately, copper sulfate was dissolved in distilled water to obtain a solution with a copper ion concentration of 10 ppm, and 3.05 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10  $\mu\text{m}$  was dispersed in this solution as an insoluble impurity to thereby obtain a test solution. The test solution was circulated through the above-prepared filter at a flow rate of 15 liter/minute at 25°C for 1 hour.

[0070] Subsequently, a copper ion concentration of the test solution was determined. It was confirmed that the copper ion concentration was decreased less than or equal to 1 ppm. A 1 liter of the test solution was passed through a membrane filter having a pore size of 0.1  $\mu\text{m}$ , and the amount of remained silicon dioxide was measured to determine the removing ratio of silicon dioxide. It was found that a removing ratio of silicon dioxide was 97.5%, indicating that the filter is capable of concurrently removing metal ions and insoluble impurities.

#### EXAMPLE 4

[0071] The chelate-forming fiber was prepared in the same way of Example 1 except that 800 g of a 30% aqueous trisodium ethylenediaminetriacetate was used instead of the aqueous iminodiacetic acid solution, to thereby obtain 27.3 g (substitution rate: 36.5% by mass) of a metal chelate forming fiber (chelate fiber D). The obtained chelate fiber D was subjected to the adsorption test in the same manner as above. It was confirmed that the chelate fiber D was capable of capturing 1.0 mmol of copper per gram of the chelate fiber D.

#### EXAMPLE 5

[0072] A cotton cloth onto which glycidyl methacrylate was grafted was obtained in the same manner as in Example 1, and 25 g of this cotton cloth was immersed in 1 liter of thioglycolic acid, was heated at 80°C for 2 hours, was rinsed with distilled water until washings became neutral and was then dried at 40°C for 20 hours to thereby obtain 27.4 g (substitution rate: 37% by mass) of a metal chelate forming fiber (chelate fiber E). The obtained chelate fiber E was subjected to the adsorption test in the same manner as above. It was confirmed that the chelate fiber E was capable of capturing 1.1 mmol of copper per gram of the chelate fiber E.

#### EXAMPLE 6

[0073] The chelate-forming fiber was prepared in the same way of Example 1 except that 20 g of a rayon cloth (a rayon taffeta) was used instead of the cotton cloth (unbleached cotton knit), to thereby obtain 30.9 g (substitution rate: 54.5% by mass) of a metal chelate-forming fiber (chelate fiber F).

[0074] The obtained chelate fiber F was subjected to the adsorption test in the same manner as above, and it was confirmed that the chelate fiber F was capable of capturing 1.3 mmol of copper per gram of the chelate fiber F.

#### Industrial Applicability

[0075] The metal chelate-forming fiber of the invention is configured as above, has a high capacity of capturing metal ions, exhibits a markedly satisfactory capturing rate, can very efficiently capture and remove metal ions from water before or after use, oils or gases (including, for example, exhaust gases) and can very efficiently clean these substances, as compared with conventional ion exchange resins and chelate resins.

[0076] Additionally, when the metal chelate forming fiber of the invention captures a metal ion, it can easily desorb the metal ion by a treatment with an aqueous solution of an acid such as a mineral acid or organic acid. Consequently, the metal chelate forming fiber can be easily regenerated, reused and can also be used for concentrating and obtaining a metal component.

[0077] The use of a powdery fiber as a base fiber allows the resulting fiber to concurrently have capability of removing metal ions and performance as a filter aid. Additionally, the use of a fiber material in the form of a filter allows the resulting filter to have purification activity including both capability of capturing metal ions and capability of removing insoluble impurities.

[0078] When the fiber of the invention becomes unnecessary and is discarded, it is expected that the fiber of the invention is subject to the biodegradation and avoids the generation of a harmful gas upon incineration, since the fiber of comprises a natural or regenerated fiber as a base.

[0079] Additionally, when the process of the invention is employed, a high performance fiber capable of capturing metal ions can be safely and easily obtained by such a simple manner as heating treatment in water or another conventional solvent without an extra or special apparatus or treatment such as ionizing radiation.

[0080] Furthermore, when a metal ion to be chelate-captured is intentionally selected, characteristics of the metal itself such as catalytic activity or antimicrobial or microbicidal activity can be imparted to the fiber as a metal chelate fiber. The resulting metal chelate fiber can be extensively and effectively used, for example, as a filter-shaped catalyst for exhaust gas treatment, antimicrobial or microbicidal sheet material or a filter material for an air conditioning system.

## Claims

1. A metal chelate-forming fiber **characterized in that** at least one metal chelate-forming compound selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acid and phosphoric acid which are reactive to epoxy group is bonded to a fiber molecule of a natural fiber or regenerated fiber through a crosslinkable compound which has a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule.
2. The metal chelate-forming fiber according to claim 1, wherein said crosslinkable compound is at least one selected from the group consisting of glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate and allyl glycidyl ether.
3. The metal chelate-forming fiber according to claim 1 or 2, wherein said metal chelate forming compound is at least one selected from the group consisting of iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid and phosphoric acid.
4. The metal chelate-forming fiber according to claim 3, wherein said metal chelate forming compound is iminodiacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid or thioglycolic acid.
5. The metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 4, wherein said natural or regenerated fiber is a vegetable fiber.
6. The metal chelate-forming fiber according to claim 5, wherein said vegetable fiber is a cellulosic type fiber.
7. The metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 4, wherein said natural fiber is an animal fiber.
8. The metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 7, wherein said fiber is powdery.
9. The metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 7, wherein said fiber is a filter material.
10. A process for producing a metal chelate-forming fiber, comprising
  - subjecting a crosslinkable compound having a reactive double bond and a glycidyl group in its molecule to graft reaction with a fiber molecule of a natural or regenerated fiber using a redox catalyst; and
  - allowing the resulting graft reaction product to be bonded with at least one metal chelate-forming compound selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acids and phosphoric acid which are reactive with an epoxy group.
11. The process according to claim 10, wherein said crosslinkable compound is at least one selected from the group consisting of glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate and allyl glycidyl ether.
12. The process according to claim 10 or 11, wherein said metal chelate forming compound is at least one selected from the group consisting of iminodiacetic acid, ethylenediaminediacetic acid, ethylenediaminetriacetic acid, thioglycolic acid, thiomalic acid and phosphoric acid.
13. The process according to any one of claims 10 to 12, wherein said redox catalyst is a combination of a divalent iron salt, hydrogen peroxide and thiourea dioxide.
14. The process according to claim 13, wherein the natural or regenerated fiber is previously treated with the divalent iron salt and is then applied with the hydrogen peroxide and thiourea dioxide to thereby perform the graft reaction.

15. A method of capturing metal ions, comprising

bringing the metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 9 into contact with an aqueous liquid containing metal ions to thereby capture the metal ions from the aqueous liquid.

16. A method of capturing metal ions, comprising

bringing the metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 9 into contact with an oily liquid containing metal ions to thereby capture the metal ions from the oily liquid.

17. A method of capturing metal ions, comprising

bringing the metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 9 into contact with a gas containing metal ions to thereby capture the metal ions from the gas.

18. A metal chelate fiber characterized in that a metal is bonded by chelation to the metal chelate-forming fiber according to any one of claims 1 to 9.

FIG.1

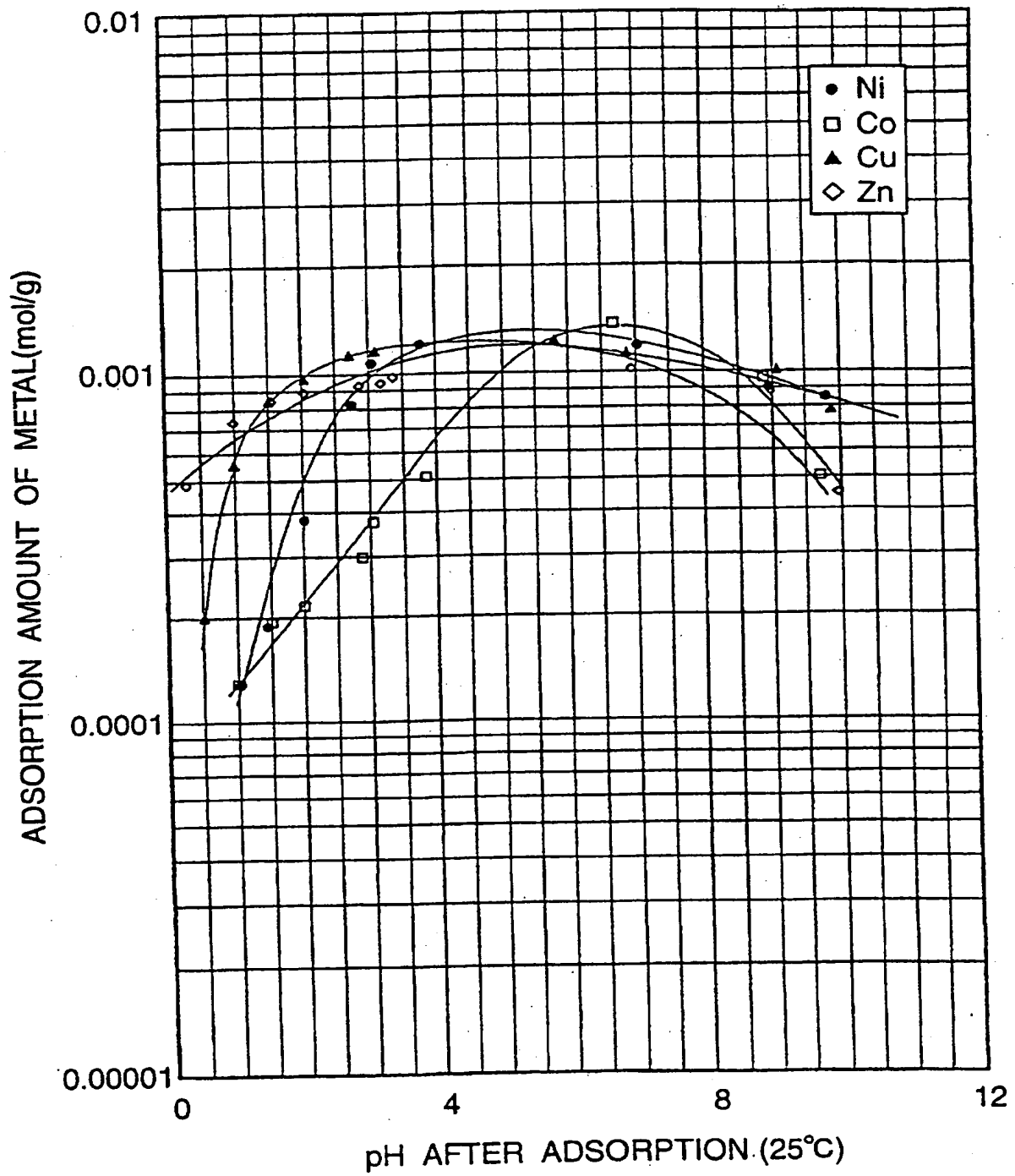


FIG.2

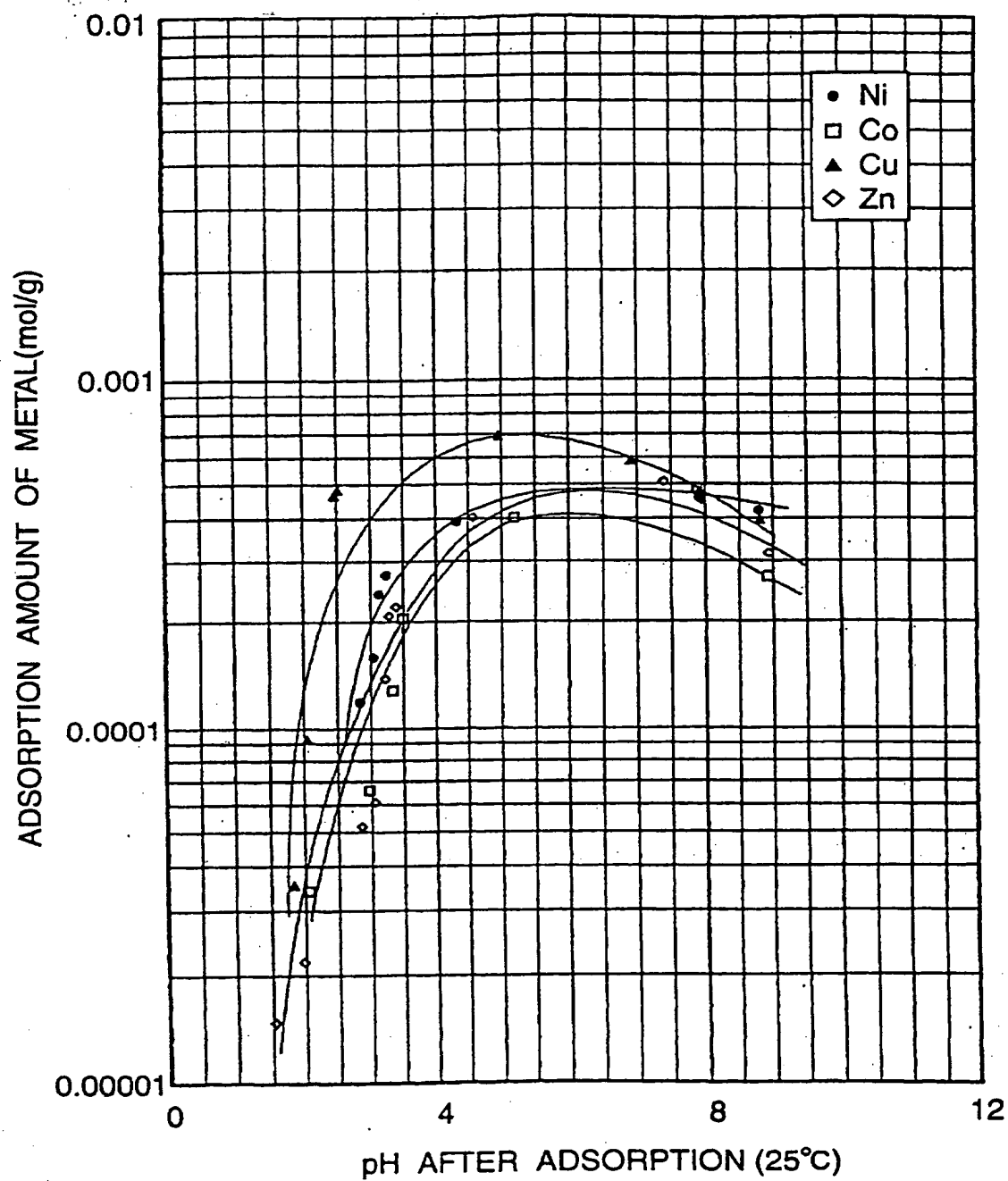


FIG.3

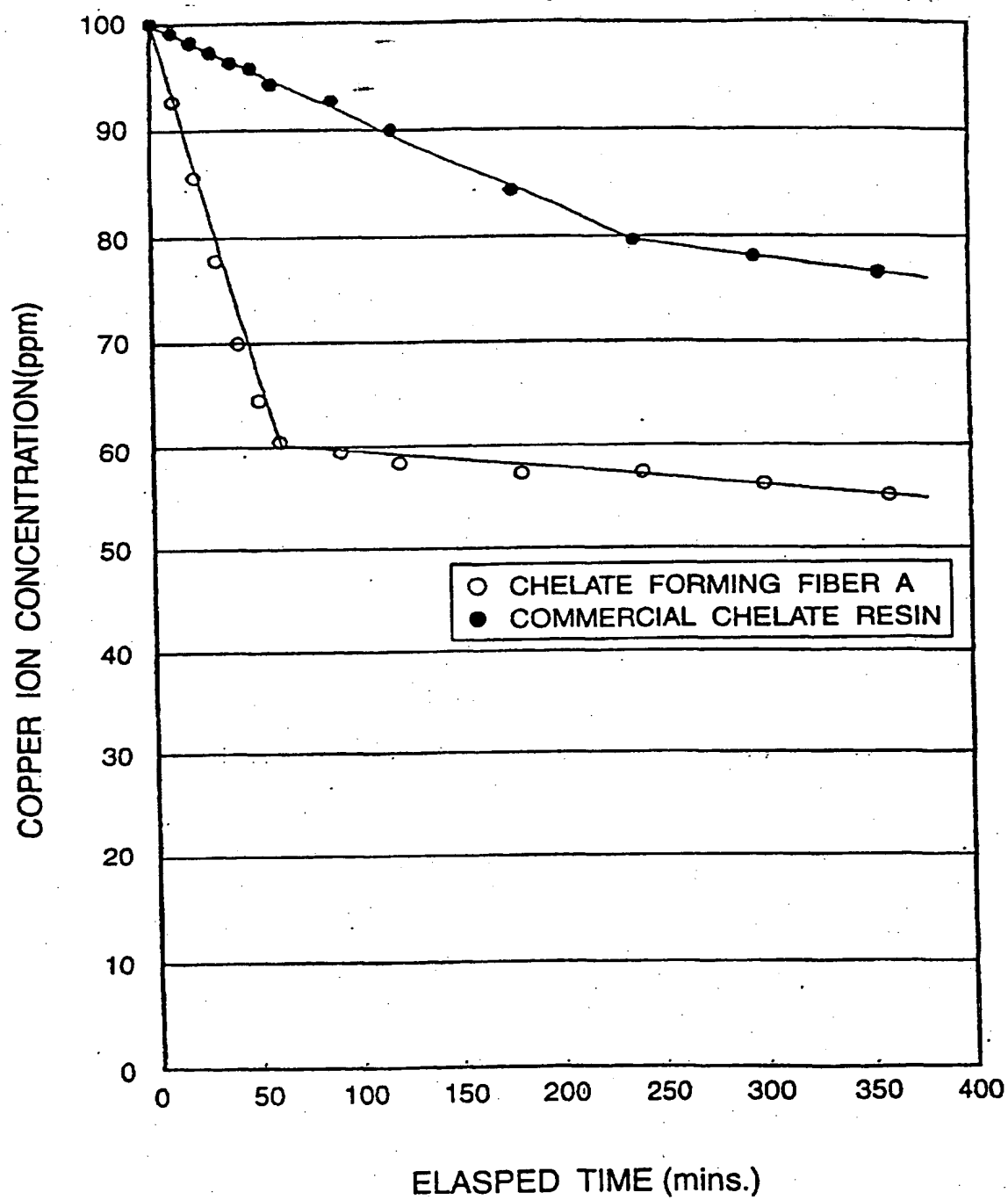
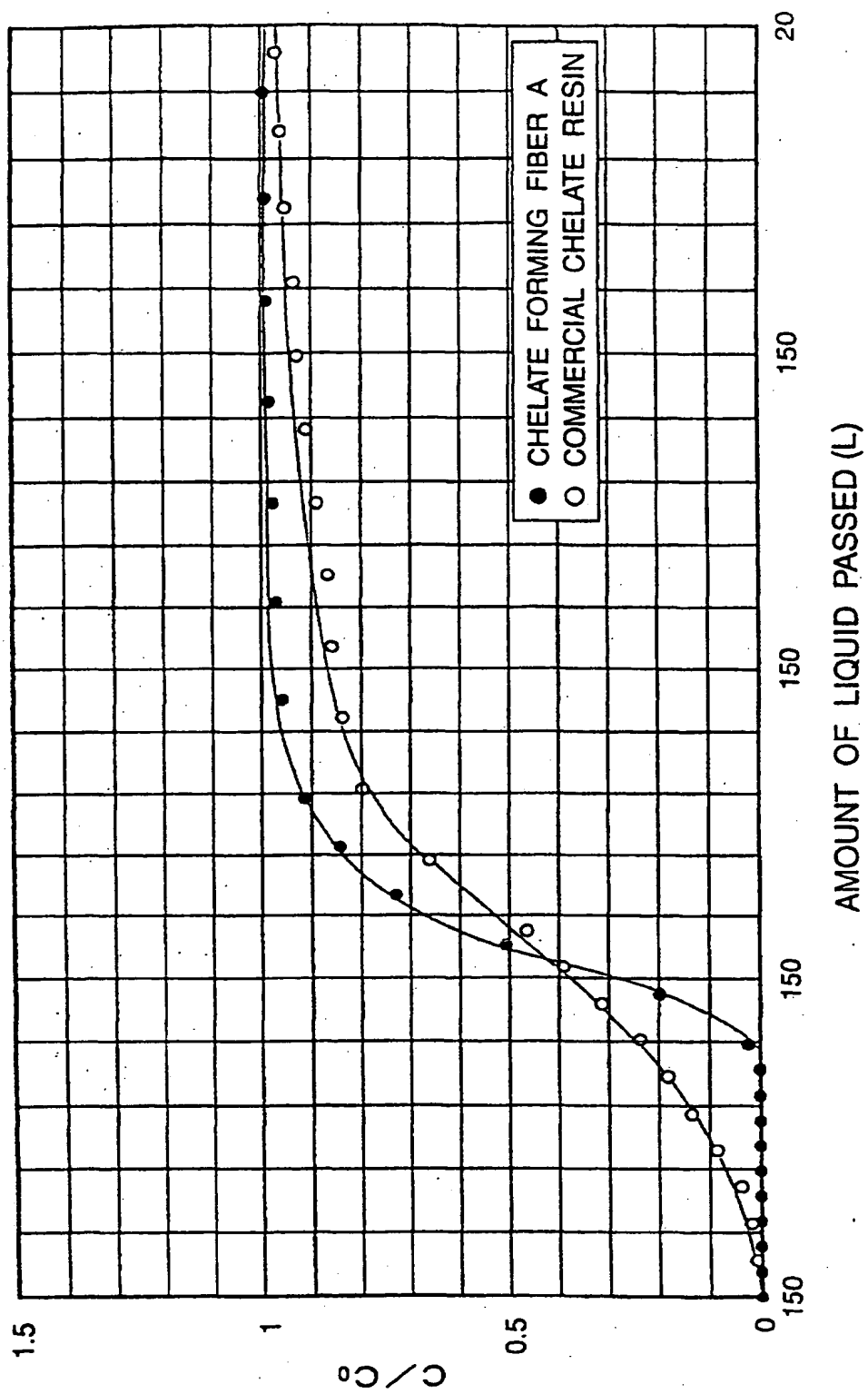


FIG.4





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01043

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> D06M14/04, B01J20/26, B01J45/00 // C02F1/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> D06M14/02-06, B01J20/26, B01J45/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2772010, B2 (Japan Atomic Energy Research Institute), 17 April, 1998 (17.04.98), Full text (Family: none)	1-18
Y	WO, 9816680, A1 (CHELEST CORP et al.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full text & EP, 962582, A1	1-18
A	JP, 55-112386, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 August, 1980 (29.08.80), Full text (Family: none)	1-18
A	US, 5641482, A (Etsuko SUGO), 13 October, 1992 (13.10.92), Full text & GB, 2254332, B & JP, 4-287625, A	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May, 2000 (16.05.00)		Date of mailing of the international search report 30.05.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**